ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 FÉVRIER 1932.

PRÉSIDENCE DE M. ROBERT BOURGEOIS.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Quand il y a quelques semaines à peine, j'avais l'honneur de prendre possession du fauteuil présidentiel, je formais le vœu de nous retrouver tous présents ici à la fin de cette année. Je me doutais bien que ce vœu était tant soit peu téméraire, mais j'étais loin de penser que le premier éloge funèbre qne j'aurais à prononcer devant vous serait celui de notre si regretté confrère le Général **Ferrié**.

Il y a si peu de jours que nous le voyons encore au milieu de nous plein de force et de vie, il y a si peu de temps qu'avec sa voix vibrante il faisait une communication à l'une de nos séances, que nous nous demandons aujourd'hui si sa disparition est une réalité.

Lundi dernier, à la nouvelle de l'opération qu'il venait de subir, nous lui envoyons ainsi qu'à Madame Ferrié, le témoignage de notre sympathie. Malgré la gravité de son état nous conservions encore quelque espoir. Hélas, celui-ci était vain et la fatale nouvelle de sa mort nous survenait quelques heures après.

Celui qui vient de nous quitter était à la fois un grand soldat, un savant éminent et un remarquable organisateur. Aussi retracer sa carrière scientifique indépendamment de sa carrière militaire est une impossibilité. Toutes deux s'enchevêtrent, car son ambition constante était de faire profiter

l'armée qui lui était si chère de tout ce que sa haute compétence scientifique lui faisait découvrir et réaliser.

L'œuvre de toute la vie de Ferrié se rapporte à la Télégraphie sans Fil. A sa sortie de l'École Polytechnique en 1889, il choisissait l'arme du Génie et, presque dès le début de sa carrière, était affecté au dépôt central de la télégraphie militaire. Là il est pris immédiatement par l'immense intérêt qui s'attache dès 1898 aux phénomènes de propagation des ondes et il en étudie les applications militaires.

Au début de 1899, il assistait aux expériences sensationnelles faites par Marconi entre la France et l'Angleterre. Notre confrère, M. de Freycinet, alors Ministre de la Guerre, très intéressé lui aussi par les résultats, demanda au Capitaine Ferrié s'il serait possible de réaliser en France des applications pour l'armée du nouveau moyen de communication dont l'organe principal, le cohéreur, était dû à notre confrère, M. Branly. Ferrié se mit à l'œuvre, et comme il le dit, sa carrière techniqne et scientifique fut de ce moment définitivement fixée.

Mais comme doit le faire et comme le fait tout véritable esprit scientifique, il procède par étapes. Dans une première période, il entreprend des recherches dans le but de concevoir les phénomènes et de réaliser les appareils. Dès le début, il apporte, par la découverte et la création d'un type spécial de détecteur, un progrès des plus importants à la réception des signaux de télégraphie sans fil en permettant leur lecture à l'oreille par leur son. Il réalise en même temps au cours d'une campagne coloniale marocaine puis à la Martinique après la catastrophe du Mont-Pelé, les premières applications de ses découvertes et commence en 1903 l'installation à la Tour Eiffel d'un poste puissant qui rendra par la suite tant de services.

A partir de 1909, Ferrié estime la technique suffisamment avancée et entreprend un large développement des applications de la télégraphie sans fil. C'est à cette époque que se rapportent l'emploi des appareils à bord des dirigeables et des avions militaires, et l'application de la télégraphie sans fil au problème de l'envoi de l'heure du méridien initial à tous les postes de réception que peut toucher la Tour Eiffel, en liaison avec l'Observatoire de Paris. Réalisation d'une portée immense qui assure aux navires la détermination précise de leurs positions à la mer et révolutionne la détermination des différences de longitudes. Ces résultats mettent la France au premier rang pour le problème de la distribution de l'heure; Paris est choisi comme siège du Bureau International de l'Heure.

Il établit en même temps une méthode de comparaison de deux horloges

placées en deux points différents de la Terre, au moyen de signaux de T. S. F. rythmés, perçus à l'oreille en même temps que les battements d'une horloge auxiliaire et constituant ainsi une sorte de vernier acoustique. Cette méthode devenue classique qui permettait d'atteindre dans la comparaison des deux horloges la précision du centième de seconde fut employée immédiatement dans la détermination d'un grand nombre de différences de longitudes et en particulier de celle de Washington-Paris en 1913.

Arrive 1914, la guerre. Ici, ce que l'on peut appeler la chance française, trouve à la tête des services de la télégraphie militaire l'homme le plus compétent qui soit, celui qui à une science profonde joint une énergie peu commune et un incomparable esprit réalisateur. Immédiatement il se met à l'œuvre. Collaborateur en août et septembre 1914, du général Hirschauer, commandant le Génie du camp retranché de Paris, il organise militairement la Tour Eiffel, met à l'abri des bombardements aériens le poste du sous-sol, crée, pour parer à tout accident un second poste au Trocadéro, dont les machines et les appareils sont placés dans le métropolitain alors en construction, et relie ce poste de secours au poste principal de la Tour par des câbles à travers la Seine. Enfin il prend les dispositions nécessaires pour que les groupes d'émission puissent être actionnés à volonté par le courant de la Ville, par celui du métro ou par les machines de secours. Les travaux commencés le 2 septembre sont terminés le 7, c'est un des plus beaux tours de force que l'on ait réalisé au cours de la guerre.

Il serait trop long d'énumérer toute l'ampleur des recherches, des découvertes, des réalisations faites par le général Ferrié et les savants collaborateurs qu'il avait réunis autour de lui, dont le continuel dévouement ne lui a jamais fait défaut. Bornons-nous à citer les créations et les mises en œuvre principales : l'emploi intensif de la T. S. F. par étincelles à bord d'avions; la création d'amplificateurs d'extrême sensibilité pour haute et basse fréquence; celle de postes émetteurs avec lampes à trois électrodes, à terre et à bord d'avions, permettant d'obtenir la télégraphie et la téléphonie sans fil; les radiogoniomètres à un seul cadre mobile suivant les procédés de notre confrère Blondel; la télégraphie par le sol, enfin et surtout ces postes d'écoute qui nous permirent de capter les messages téléphoniques ennemis, en particulier les ordres de Von Kluck prescrivant la retraite lors de la bataille de la Marne, qui furent saisis par le poste d'écoute de la Tour.

La nécessité de maintenir des communications sûres avec nos alliés conduisit par la suite Ferrié à renforcer autant qu'il était possible le poste de la Tour Eiffel et à créer un autre poste très puissant à Lyon, qui en 1918

était au moins équivalent à n'importe quel poste existant au monde et fut surtout employé à assurer nos communications avec les États-Unis. Après l'entrée en guerre de l'Amérique, il fut jugé utile de renforcer encore nos communications avec notre nouvel associé. Ferrié entreprit l'installation d'un poste nouveau à la Croix d'Hins près de Bordeaux. Ce poste, qui a reçu le nom de « poste La Fayette » et qui est le plus puissant du monde, n'était pas entièrement terminé lors de l'armistice, mais il reste à la France, à l'Administration des Postes et Télégraphes.

On peut dire de l'œuvre de Ferrié au cours de la guerre que dès le début et pendant toute la durée des hostilités, la France fut toujours, en télégraphie et téléphonie militaires, d'une incontestable supériorité. Nos alliés nous suivirent; quant à nos ennemis, malgré leur puissante organisation technique, ils furent toujours considérablement en retard. L'armée française a été ainsi toujours la première, grâce à Ferrié, qui se montra alors, non seulement un grand chef auquel doit aller la reconnaissance du pays, mais un des meilleurs artisans de la victoire finale.

Après la guerre, Ferrié réussit à conserver la cohésion entre les spécialistes dont l'union avait donné de si bons résultats. Il fut l'âme du projet de la grande opération internationale de différence de longitudes mondiales, actuellement en cours d'exécution sous les auspices du Bureau des Longitudes.

Il collaborait aussi actuellement avec nos Confrères Maurain et Charcot, avec toute sa compétence et toute son ardeur, à la réalisation de l'expédition scientifique que l'on a appelé l'année polaire, expédition qui doit fournir au point de vue de la physique du globe des résultats de tout premier ordre. Il nous en parlait encore au Bureau des Longitudes il y a quelques semaines; la mort vient de le surprendre au milieu de ce travail de préparation auquel il se consacrait tout entier.

Tant de services rendus avec un dévouement sans limites devaient avoir leur consécration scientifique. Dès 1911, le Bureau des Longitudes l'appelait auprès de lui. En 1921, l'Institut lui décernait le prix Osiris, et en 1922 il devenait notre confrère, succédant, dans la Section de Géographie et Navigation, à Alfred Grandidier.

A l'étranger, les mérites scientifiques de Ferrié avaient peut-être encore plus de retentissement que dans notre pays, et sa place se marquait au premier rang dans les unions et comités scientifiques internationaux. Il était successivement nommé président de la Commission internationale des Longitudes par T. S. F., membre de la Commission internationale de

l'Heure, président de l'Union internationale de Radiotélégraphie scientifique, et tout récemment, quand le Conseil international de Recherches modifia ses statuts en 1931 et procéda à l'élection d'un nouveau Bureau, ce fut Ferrié qui d'acclamation fut nommé premier vice-président de la nouvelle organisation. Toutes les sociétés scientifiques françaises de géodésie, d'astronomie, de radiotélégraphie, d'électricité le comptaient comme président ou membre de leur Conseil. Il n'était de par le monde un congrès intéressant ces Sciences auquel il ne participât avec une autorité devant laquelle tout le monde s'inclinait. Si l'on ajoute à cela toutes les inspections que lui imposaient ses fonctions d'Inspecteur général des services de télégraphie militaire et des troupes et services de transmissions, en France, en Algérie, au Maroc, au Levant, on reste confondu devant une telle accumulation de travaux et devant une telle infatigable activité. Au moment même où il entrait au Val-de-Grâce, il était sur le point de partir pour la Syrie.

Tel était celui auquel la Science doit tant de services. Mais à côté du savant il y avait l'homme. Trouver un confrère et un ami plus sûr, un collaborateur plus accueillant, un maître ou un chef plus bienveillant, est impossible. Sa haute compétence scientifique qui le plaçait au premier rang, était chez lui comme cachée sous une affabilité et une modestie qui faisaient l'admiration de tous ceux qui le connaissaient. Qui l'a approché l'a aimé. Mais ce que l'on ne saurait assez dire, c'est le complet désintéressement dont il faisait preuve. S'il l'avait voulu, il aurait pu, et combien de fois, accepter des offres de situations considérables. Toujours il a répondu : « Soldat je suis, soldat je reste ». Pour lui le mot Servir conservait sa plus belle et sa plus haute conception : travailler jusqu'à l'extrême limite de ses forces, se dévouer toujours, n'avoir qu'une pensée, son Pays.

La perte est immense pour la Science et pour l'Armée. Elle l'est plus encore pour la compagne si dévouée de sa vie, qui l'entourait d'une affection qui le soutenait dans ses travaux et lui faisait oublier ses fatigues.

Je suis certain d'être votre interprète à tous en exprimant à Madame Ferrié et à toute sa famille la part bien vive que l'Académie des Sciences, que nous tous prenons à la disparition d'un des plus éminents de nos confrères et d'un grand serviteur de la France. Puisse l'hommage que nous lui rendons être un adoucissement à leur douleur.

LITHOLOGIE. — *Les roches intrusives et filoniennes de la région granitique et sédimentaire du nord du Tibesti.* Note [1] de M. A. **Lacroix**.

Parmi les nombreuses observations rapportées par M. Dalloni de sa mission du Tibesti, l'une des plus intéressantes consiste dans la découverte [2], dans le substratum de la partie septentrionale de ce grand massif montagneux, de petites intrusions et de dykes de nombreux types de roches éruptives spéciales, grenues ou microlitiques. Elles sont complètement différentes de celles (pegmatites, aplites, dolérites) devant être considérées comme faisant partie de ce substratum granitique, dioritique et schisteux; certains d'entre eux traversent les grès siluriens subhorizontaux recouvrant les roches plus anciennes. Malheureusement on ne peut rien dire d'autre sur l'âge de leur mise en place, faute de sédiments plus récents; leurs relations possibles avec les formations volcaniques, très développées plus au Sud, ne pourront être discutées que quand l'étude en cours de celles-ci sera achevée.

L'ensemble de ces roches constitue une série lithologique remarquable, dont les divers termes sont étroitement apparentés. Je me propose de définir ici sommairement les conclusions résultant de leur étude; lenr description chimique et minéralogique sera publiée ultérieurement dans le volume consacré à la mission de M. Dalloni.

Il faut distinguer tout d'abord une série grenue néphélinique, caractérisée par une hornblende brune barkévicitique, en baguettes allongées; cette amphibole est accompagnée d'augite, de sphène, d'apatite et de minerais; certaines roches ne renferment, en fait de feldspath, que l'orthose sodique; ce sont des *syénites néphéliniques;* d'autres contiennent, en outre, des quantités croissantes, puis prépondérantes et même exclusives, de plagioclases (andésine à labrador) et suivant la proportion de ceux-ci, il faut distinguer des *monzonites néphéliniques* et des *berondrites*. Cet ensemble, constituant des intrusions dans le granite, est remarquablement identique à celui que j'ai décrit antérieurement dans le nord-ouest de Madagascar et à Tahiti et il semble bien que, comme dans ces régions si éloignées les unes des autres, les divers types de la série doivent être des facies de varia-

---

(1) Séance du 15 février 1932.

(2) M. Dalloni, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 472.

tion d'une même intrusion plutôt que des roches indépendantes. Seules de nouvelles observations sur le terrain, dirigées en vue d'éclaircir cette question, pourraient conduire à une opinion définitive sur ce sujet. Il me faut signaler encore la forme *mafraïte* qui est une variété hétéromorphe de berondrite renfermant de la néphéline potentielle, mais non exprimée.

En raison de l'existence de la même amphibole, je signalerai ici une *monchiquite* typique et des *camptonites*, mais ces dernières, très imprégnées de calcite, n'ont pu être analysées.

A côté de cette série amphibolique, on doit placer des roches ne renfermant, en fait de métasilicates, que l'augite violacée. Le type le plus intéressant est à rapporter à la *luscladite* que j'ai définie jadis d'après des blocs recueillis dans le ravin de Lusclade au Mont-Dore. Toutes ces roches, riches en olivine, augite, biotite, ilménite, renferment, en fait de minéraux blancs. du labrador en cristaux aplatis, de la néphéline et souvent un peu d'orthose sodique. A côté de termes riches en néphéline et qui sont de véritables luscladites, il s'en trouve d'autres, de plus en plus pauvres en ce minéral ou même n'en contenant pas, et ainsi ces luscladites passent à des *gabbros* ou à des *microgabbros* micacés. C'est là répétition de ce que j'ai observé à Madagascar et à Tahiti encore, et aussi à Montréal, au Portugal, etc.

A défaut des analyses, qui seront publiées ultérieurement, je donnerai ci-après les paramètres magmatiques de celles de ces roches qui ont été étudiées chimiquement.

Série amphibolique.

Syénite néphélinique	I.6′.2.4′
Monzonite néphélinique	II.′6.2.4[(2)3.1.(2)3.3′]
Berondrite	III.′6.3.4[(2)3.1(2).2(3).(2)3]
Mafraïte	III′.5′.3.4[2.′2.2′.(2)3]
Monchiquite	III.6.2(3).4[2(3).2.2′.2′]

Série pyroxénique et péridotique.

Luscladite	III.′6.3.4[2′.1(2).2(3).3]
Gabbro micacé	II(III).5.(2)3.4[3.′2.2.′3]
Microgabbro micacé	III.5.′3.4[2′.(1)(2).2(3).2′]

Ces paramètres permettent de suivre les variations de composition et les analogies de ces roches, la prédominance constante de la soude sur la potasse, en particulier. On voit que berondrite, mafraïte, monchiquite, luscladite, avec des différences dans leur composition minéralogique, possèdent les mêmes caractéristiques chimico-minéralogiques. Quant à la différence essentielle existant entre les luscladites et les gabbros (et micro-

gabbros) micacés, elle réside dans la proportion de la néphéline *virtuelle* influant sur le second paramètre.

Une autre série néphélinique, mais microlitique celle-là, constitue (comme la monchiquite et la camptonite) des dykes dans les grès siluriens. Ce sont des *phonolites* (Kredaon, Kemet) et des *tinguaïtes* (Ouri). Leurs dykes paraissent avoir une épaisseur moindre que ceux des roches précédentes : à l'inverse de celles-ci, toutes ces phonolites et tinguaïtes sont hyperalcalines et caractérisées par la présence de l'ægyrine.

Un premier type est très leucocrate; c'est une *phonolite* d'un gris verdâtre, tacheté de vert foncé; elle est essentiellement formée par de très petits prismes de néphéline et des lamelles peu apparentes d'orthose au milieu desquels sont distribuées irrégulièrement de petites plages ou bien des houppes, des buissons globuleux de fines aiguilles d'ægyrine englobant pœcilitiquement les cristaux de néphéline. A signaler aussi les palmes cristallitiques d'un minéral qui semble être la hainite.

Une phonolite de ce genre (entre Moussei et Ouanaké) présente un mode d'altération curieux; sur le fond gris verdâtre, compact, de la roche sont distribuées, irrégulièrement, de nombreuses taches sphériques ayant de $0^{mm},5$ à 1^{mm} de diamètre; tantôt elles sont uniformément blanches et poreuses et tantôt elles consistent en un anneau blanc entourant une partie centrale circulaire de même couleur et de même texture que la roche intacte. L'examen microscopique montre que, dans ces portions blanches, les minéraux blancs sont totalement transformés en une matière colloïde, alors que l'ægyrine est plus ou moins intacte.

Entre Ouri et Kemet, a été recueillie une *tinguaïte* verte renfermant de gros phénocristaux (2^{cm}) aplatis d'orthose sodique; ils sont accompagnés de petits phénocristaux limpides de néphéline et sont englobés dans une pâte holocristalline formée de néphéline et d'orthose, englobant des cristaux d'ægyrine plutôt capillaires qu'aciculaires. Cette tinguaïte porphyrique rappelle celle de Port Cygnet en Tasmanie. Elle est souvent profondément imprégnée de mésotype microgrenue qui laisse quelquefois intacts certains phénocristaux de néphéline, tout en attaquant une partie du feldspath.

Les paramètres magmatiques de ces roches sont les suivants :

Phonolite (entre Tokaro et Mossei)...............	I'.6.1'.4
Phonolite (entre Mossei et Ouanaké).............	I.5(6).1(2).4
Tinguaïte (entre Ouri et Kemet).................	II.5(6).2.4

Le calcul de la composition virtuelle est faussé par les phénomènes de

zéolitisation qui mettent en liberté de l'alumine, font apparaître ainsi dans le calcul, de l'anorthite qui n'existe pas en réalité et disparaître l'ægyrine mise en évidence par l'examen minéralogique. Ces altérations modifient ainsi le deuxième et le troisième paramètre qui, dans la roche fraîche, seraient respectivement 6 et 1. C'est là une particularité rencontrée à peu près dans toutes les roches phonolitiques du Tibesti.

Plus intéressante est une autre phonolite de la même région : elle est mésocrate et par conséquent doit être rapprochée de ce type lithologique très rare que j'ai appelé *murite*, d'après des échantillons de l'île Rarotonga (Archipel de Cook). Il s'agit d'une roche verdâtre, riche en phénocristaux de pyroxène et de prismes hexagonaux de néphéline. Au microscope, on constate que le pyroxène ægyrinique, d'un vert foncé, en cristaux automorphes, maclés suivant h^1 et très zonés, ainsi que les prismes hexagonaux de néphéline d'une grande fraîcheur sont accompagnés de cristaux de *mélanite*, de sphène et de magnétite. La pâte est très riche en microlites hexagonaux de néphéline, souvent englobés pœcilitiquement par de l'orthose, mais réduite à un simple liséré d'orientation uniforme sur une grande surface; le mélanite et des microlites filiformes de pyroxène sont fort abondants. Quelques échantillons renferment de petits nids de *fluorine* violette ou sont imprégnés de calcite; d'autres contiennent des enclaves de syénite néphélinique et des boutonnières, de coloration blanche, et de composition complexe (*pectolite*, *fluorine*, *calcite*, ou bien *mélanite*, *biotite*, *sphène*, *apatite*, en nombreux et énormes cristaux terminés par la pyramide b^1). Cette description rappelle les particularités que j'ai rencontrées jadis dans certains blocs de *campanite* des tufs de la Somma, endomorphisés par absorption d'enclaves de calcaire; il s'agit certainement à Ouri d'un phénomène du même ordre.

Les paramètres magmatiques donnés ci-après montrent que, chimiquement, la transformation a suivi le même ordre dans la murite *sodique* et la campanite *potassique* et que, dans les deux cas, alors que la roche initiale était plus riche en feldspath qu'en feldspathoïde (2e paramètre = 6), l'inverse a lieu dans la roche très transformée (paramètre 8).

Murite intacte (Ouri)	II(III).'6.2.(3)4[2(3).1.3.3]
» (en voie de transformation)	(II) III.'7.1'.4[2.1.(3)4.3']
» (davantage transformée) (*néphélinite*)	'III.8.1.4[1(2).1.1.3']

De même pour la roche de la Somma :

Campanite intacte	II.6.'3.3[2.(1)2.2(3).2]
» (en voie de transformation)	III.'8.'2.3[2.1.3.2]
» (davantage transformée (*leucitite*.)	III.8.2.3[1.2,'3.2]

En outre de cette série néphélinique, s'en trouve une autre, sur quoi je passerai plus rapidement : elle est constituée par des roches dépourvues de néphéline et renfermant généralement de la silice libre.

Je signalerai une *grorudite* (Yi Bou), une *sölvsbergite*, formant de gros dykes déchaussés dans les grès de la région Guezenti-Zerao; elle renferme non seulement de l'ægyrine, mais une amphibole arfvedsonitique. De la même région provient une *nordmarkite*. Enfin, dans le massif granitique de Guezenti et auprès du col de Kredaon, je signalerai des dykes de trachytes, *bostonite* porphyrique hyperalcaline, dans le premier gisement, *trachyte* à hornblende, dans le second.

Voici les formules magmatiques de ces diverses roches :

Grorudite..............................	II.3'.1.'3
Sölvsbergite α..........................	I(II).5.1.4
Nordmarkite............................	I'.5.1'.4
Bostonite α	I'.(4)(5).1(2).3(4)
Trachyte à hornblende β'................	I(II).5'.'2.4

Comme les précédentes, ces roches sont plus sodiques que potassiques. A l'inverse de ce qui a lieu pour les phonolites, le calcul de l'analyse chimique des types hyperalcalins (grorudite et sölvsbergite) met en évidence leur silicate ferro-sodique caractéristique, car ici, les roches n'ont pas été modifiées par des actions secondaires.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dégénérescence climatérique chez la Pomme de terre.* Note de M. **J. Costantin**.

Parmi les phénomènes d'avortement qui s'observent dans les cultures de Pomme de terre, on peut distinguer des modifications de deux types très distincts qui semblent devoir s'expliquer par des causes très différentes.

Je crois utile de les classer en deux groupes que j'appellerai provisoirement : 1° les *dégénérescences climatériques ou géographiques;* 2° les *dégénérescences pathologiques.* Elles me paraissent dissemblables, et les noms pour les désigner indiquent les hypothèses que j'entrevois pour les expliquer. Explication d'ailleurs provisoire pour le premier groupe qui servira d'hypothèse de travail pour les observations et les expériences qu'elles vont susciter en vue du contrôle de cette conception.

I. *Dégénérescences climatériques ou géographiques.* — On sait depuis longtemps que dans les régions équatoriales, au niveau de la mer et dans

les basses régions, la Pomme de terre dès la première année n'offre qu'une *production nulle* ou négligeable. C'est très fâcheux, puisque cette plante alimentaire a joué en Europe un rôle capital en faisant disparaître les grandes famines d'autrefois. Si le *Solànum tuberosum* y dégénère complètement (au sens vulgaire du mot), cela ne doit pas nous étonner, puisqu'il s'agit d'une espèce des Andes de l'Amérique du Sud poussant à l'état sauvage à 4000^m d'altitude (¹). On a pu remédier depuis longtemps déjà à cette tendance fâcheuse en cultivant dans ces mêmes régions chaudes à une altitude suffisante, et alors les récoltes sont « parfois excellentes » (Capus et Bois). On a donc ainsi un moyen très simple de combattre la dégénérescence climatérique.

On s'explique ainsi que dans ces derniers temps on ait cultivé avec quelque succès la Pomme de terre en Afrique équatoriale française et au Congo belge (G. Bruel et F. Jurion, 1929 et 1930). On a pu obtenir 16600^{kg} de tubercules à l'hectare, et, en deuxième culture, 17000^{kg} (avec la variété *Mac Cormick*). Il est de la plus haute importance que les planteurs notent toujours l'altitude à laquelle ils opèrent.

Une preuve qui plaide en faveur de l'action géographique et altitudinale, pour créer la dégénérescence climatérique et pour y remédier, découle de ce fait que *partout la même technique a donné les mêmes résultats favorables :* à Java, à Cuba, à Costa Rica, etc.

A Java, sur les montagnes, on voit d'ailleurs qu'il y a deux dégénérescences distinctes (en basse région : dégénérescence climatérique; en région élevée : dégénérescence climatérique et dégénérescence pathologique). On connaît l'enroulement et la mosaïque et le sprain. Ce dernier type pathologique, très spécial, apparaît d'une manière plus extensive aux basses altitudes qu'aux altitudes supérieures (Paravicini).

Un climat moins excessif que celui de l'Équateur peut produire une dégénérescence climatérique moins accusée. C'est ce qui arrive pour le Sahel, aux environs d'Alger, où l'on ne peut cultiver qu'*une fois* les tubercules (²).

Les Pommes de terre de ce pays sont très appréciées comme primeurs en France et ailleurs; malheureusement, après avoir acheté très cher des tubercules dans les pays plus froids (Bretagne, Hollande), on n'a une récolte notable qu'après une première culture, mais, si l'on en tente une seconde, on constate que les produits sont tellement

---

(¹) Ceci est en harmonie avec tout ce que l'on sait sur la culture des plantes.

(²) Une preuve assez frappante de l'universalité de ce phénomène et de la difficulté d'obtenir des Pommes de terre en Algérie, c'est qu'elles sont considérées par les chefs arabes comme des légumes de luxe (fait cité par Gentil).

petits qu'ils n'ont aucune valeur commerciale. Au lieu de racheter de nouveaux tubercules dans les pays du Nord, depuis quelque temps (d'après M. Maire) on remédie à cette dégénérescence géographique algérienne par le transport dans l'Atlas, à 1200ᵐ d'altitude, des petits semenceaux gros comme des pois ou des noisettes du Sahel et l'on y peut récolter des tubercules de grosseur normale, qui peuvent être à nouveau utilisés aux environs d'Alger.

Il est d'ailleurs à remarquer que des phénomènes de dégénérescence analogues à ceux qui viennent d'être signalés dans le Sahel, peuvent se retrouver *partout dans le bassin méditerranéen* qui est caractérisé par la même flore : en Égypte, en Turquie, dans le sud de l'Espagne et aussi dans tous les pays qui ont une flore analogue, notamment en Amérique du Sud en Argentine et en Uruguay ([1]).

II. *Dégénérescences pathologiques.* — Par les belles découvertes de divers savants, on sait qu'il existe chez beaucoup de plantes cultivées, notamment la Pomme de terre, des maladies dites à ultra-virus qui causent des dégénérescences. On sait d'ailleurs qu'elles sont transmises par les Pucerons et d'autres insectes. Ce fait a été établi avec précision pour la mosaïque de la Canne à sucre, dès 1920.

Ces dégénérescences ne sont *pas générales en un lieu*, au moins au début; elles sont *individuelles* et se propagent peu à peu dans les cultures; elles prennent parfois un grand essor dès le début, mais ce n'est pas constant. Elles sont accompagnées de caractères morphologiques et anatomiques et de symptômes pathologiques qui les définissent. Elles se transmettent par les tubercules avec accroissement d'intensité à la deuxième et surtout à la troisième culture. A la première culture le mal peut être inapparent, mais il se révèle à la seconde et au moins à la troisième. A la troisième culture, la plante est avortée, naine ou complètement dégénérée. On voit nettement que ces caractères sont distincts de ceux de la dégénérescence climatérique.

On a tenté d'expliquer l'action de la montagne contre cette seconde catégorie de dégénérescences, car on sait « que l'enroulement (Pomme de terre) et le séreh (Canne à sucre) sont beaucoup plus rares dans les régions à climat rude ou dans les montagnes » (Quanjer 1931), mais cette explication ne donne pas la clef de tous les phénomènes observés.

1° Il y a, en effet, de la dégénérescence dans les montagnes et même beaucoup ([2]).

([1]) J. Costantin, Observations à la suite de la lecture d'une lettre de Touggourt de M. A. Chevalier, *Sur la Pomme de terre au Sahara* (*C. R. Acad. Agric.*, 18, n° 2, 1932, p. 71 à 74). On a une confirmation de l'influence de l'altitude par les faits observés au Fouta-Djallon, à 600ᵐ (Perrot).

([2]) J. Costantin et P. Lebard, *C. R. Acad. Agric.*, 16, n° 30, 1930, p. 1006; P. Lebard, *Ibid.*, p. 999.

2° J'ai observé des Pucerons, en 1927, à de hautes altitudes (1400m) [1]; les plantes attaquées n'étaient pas des Pommes de terre, mais des *Epilobium spicatum*. L'existence abondante de l'enroulement et de la mosaïque dans les Alpes rend tout à fait vraisemblable l'existence du *Myzus persicæ* qui est, on le sait aujourd'hui, le propagateur le plus ordinaire de ces maladies en plaine. Il y a là un point intéressant de zoologie géographique à élucider.

La solution pratique des dégénérescences pathologiques des cultures de plaine paraît bien être dans l'emploi de semences saines de Pomme de terre venant de la montagne. Du moins les expériences faites sur une petite échelle le laissent supposer puisqu'elles indiquent : 1° que l'altitude accroît le rendement [2]; 2° que la productivité ainsi accrue se maintient en plaine l'année suivante [3].

Il faut, par des expériences en grand, contrôler ces résultats, car c'est ainsi que les données nouvelles pénètrent en Agriculture.

Si les faits précédents s'annoncent comme pouvant avoir une application pratique, ils paraissent avoir également une portée théorique : la découverte d'un optimum de rendement à 1400m indique bien un fait d'ordre physiologique dû à l'action d'un facteur extérieur, le climat; ces remarques appuient l'hypothèse de dégénérescence climatérique en lui donnant une base expérimentale.

Les pratiques agricoles employées à Java, depuis plus de quarante ans pour la Canne à sucre, avec un succès si remarquable contre deux maladies à ultra-virus (le séreh et la mosaïque de la Canne) apprennent qu'*on ne peut pas se contenter de la sélection en plaine des boutures saines*, car toujours alors la maladie reprend de l'essor (Kuyper, 1925). Ceci indique bien que les boutures saines élevées en montagne jouissent d'une propriété nouvelle acquise qui est la *résistance à la maladie*, résistance non absolue mais qui dure au moins pendant six ans, ce qui a une portée considérable au point de vue cultural.

OPTIQUE. — *Facteurs de réflexion et de transmission de quelques métaux déposés par projection cathodique.* Note de M. **Armand de Gramont**.

Je me suis attaché à mesurer en lumière blanche les facteurs de transmission et de réflexion de dépôts métalliques obtenus par projection

(1) J. Costantin, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10e série, 9, 1927, p. 364.

(2) P. Lebard, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 199.

(3) J. Costantin, P. Lebard et J. Magrou, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 902.

cathodique. La valeur relative de ces facteurs est utile à connaître pour la constitution de lames semi-transparentes qui sont d'un emploi fréquent. D'autre part, quand le facteur de transmission croît avec l'épaisseur du dépôt, ce qui n'est pas toujours le cas, on peut réaliser par projection des miroirs métalliques qu'il serait parfois impossible d'obtenir par le travail direct du métal; le poli spéculaire est, en effet, d'autant plus parfait que la matière est plus dure, en sorte que le nombre des métaux pouvant fournir de bonnes surfaces réfléchissantes par polissage direct est assez restreint.

J'ai essayé un certain nombre de métaux parmi lesquels le chrome, le nickel, l'étain, le cadmium, le plomb, le bismuth, le platine, l'iridium, le palladium et le rhodium. Les projections ont été effectuées successivement dans des atmosphères raréfiées d'air, d'hydrogène et d'argon; la projection est, en général, plus facile et plus rapide dans l'hydrogène que dans l'air et dans l'argon que dans l'hydrogène; il y a même certains métaux que nous n'avons pu projeter que dans l'argon; par contre les dépôts produits dans l'argon ont parfois un facteur de réflexion inférieur à ceux qu'on obtient dans l'air ou dans l'hydrogène.

Les métaux de la famille du platine ont fait l'objet de nombreux essais : leur stabilité vis-à-vis des agents atmosphériques et le facteur de réflexion élevé de certains d'entre eux nous faisaient espérer des résultats utiles, mais je n'ai pu obtenir avec l'iridium et le rhodium de bons dépôts; par contre, certains métaux mous comme le plomb et l'étain qui se projettent facilement fournissent des dépôts qui ont d'intéressantes propriétés : le plomb, pour de faibles densités optiques, présente un facteur de réflexion presque égal à celui de l'argent, mais le facteur de réflexion n'augmente pas avec l'épaisseur du dépôt.

L'étain se projette bien dans l'hydrogène et dans l'argon à condition de prendre certaines précautions pour éviter la fusion de l'électrode; on peut obtenir des dépôts d'étain dont le facteur de réflexion atteint 0,80. Les films examinés par transmission en lumière blanche semblent sensiblement neutres. Le facteur de réflexion de l'étain, qui atteint 0,80, est inférieur à celui que nous avons mesuré sur de l'argent déposé par projection cathodique qui est d'environ 0,87; mais par contre la stabilité de l'étain vis-à-vis des agents atmosphériques est très supérieure à celle de l'argent. Le facteur de réflexion d'échantillons d'étain, mesuré chaque jour, n'a montré au bout d'un mois qu'une diminution de 1 à 2 pour 100, alors que celui de surfaces argentées placées dans les mêmes conditions avaient baissé de plus d'un tiers.

Étant donnée la facilité avec laquelle on peut projeter de l'étain, il semble que ce procédé pourrait rendre des services dans tous les cas où l'on veut obtenir une réflexion métallique sans traverser une lame de verre; la projection cathodique dispense de plus du brunissage nécessaire après le dépôt chimique de l'argent.

La projection de l'étain pourrait sans doute se faire sur des supports autres que le verre; ce serait peut-être là un moyen de réaliser des miroirs astronomiques de grandes dimensions.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des variations de la teneur en azote en des points très localisés du feuillage de la vigne.* Note (¹) de MM. **Henri Lagatu, Louis Maume** et Mlle **Lucienne Cros.**

Au sujet du diagnostic foliaire de la vigne, nous nous sommes proposé de voir si, en prélevant à l'emporte-pièce sur le pourtour du limbe à différentes époques un fragment d'*une même feuille*, on retrouverait les caractéristiques relevées pour l'azote par le mode d'échantillonnage habituel, faisant porter l'analyse sur des lots de feuilles de même rang prélevées sur plusieurs rameaux fructifères appartenant à plusieurs souches.

Première expérience. — Sur un unique pied de vigne on a choisi en 1930 un unique rameau fructifère bien conformé. On a marqué les feuilles occupant à partir de la base du rameau les rangs 1, 3 et 5. Sur ces trois feuilles, on a fait simultanément, du 15 mai au 17 juillet, cinq prélèvements à l'emporte-pièce d'une portion du limbe, soit 120^{mg} à 200^{mg} de matière fraîche donnant 17^{mg} à 60^{mg} de matière sèche, sur laquelle on a déterminé l'azote par la méthode de semi-microdosage avec l'appareil de Parnas et Wagner (²) construit avec de légères modifications en verre pyrex.

Dates des prélèvements.	Azote pour 100 de matière sèche.		
	Rang 1.	Rang 3.	Rang 5.
15 mai	2,70	2,92	3,32
8 juin	2,43	2,61	2,93
19 »	1,89	2,13	2,45
30 »	1,80	1,88	2,17
17 juillet	1,51	1,72	1,93

On voit que, conformément aux résultats déjà établis par la méthode du

(¹) Séance du 1er février 1932.

(²) *Biochemische Zeitschrift*, 125, 1921, p. 253-256.

diagnostic foliaire : 1° la teneur de l'azote de la feuille décroît avec l'âge; 2° toute feuille apparue sur un même rameau plus tard qu'une autre est, au même moment, plus riche en azote que cette autre. Pris à des places échelonnées sur un même rameau ou à des époques successives du développement, tous ces échantillons ont fourni des teneurs en azote systématiquement différentes.

Deuxième expérience. — En 1931, on a fait choix de huit souches sensiblement comparables, réparties en quatre couples de deux individus semblablement traités. Sur chaque souche on a choisi ensuite, à partir du 15 mai, un rameau fructifère normal et à la base du rameau une feuille bien constituée. C'est sur cette unique feuille de la base qu'on a prélevé à l'emporte-pièce des échantillons sur le pourtour du limbe et effectué les dosages de l'azote avec l'appareil Parnas et Wagner.

Engrais par souche.	Numéros des souches.	Azote pour 100 de matière sèche. 15 mai.	26 mai.	12 juin.	22 juin.
Aucun engrais	1	3,33	2,86	2,42	2,00
	2	3,24	2,82	2,31	2,05
500g de K^2O du chlorure	3	3,63	2,60	2,28	1,96
	4	3,52	2,83	2,36	2,07
500g de P^2O^5 du superphosphate	5	3,07	2,80	2,41	2,09
	6	2,88	2,73	2,49	2,04
500g de N du sulfate d'ammoniaque	7	4,19	3,91	3,13	2,43
	8	4,14	3,85	3,07	2,57

Ce tableau montre clairement que :

1° L'évolution de la teneur en azote de deux feuilles de base, provenant respectivement de deux pieds de vigne sensiblement pareils quant à l'aspect et recevant un même engrais, est identique; ce qui justifie l'échantillonnage habituel;

2° La forte fumure phosphatée a empêché la feuille de s'enrichir en azote au début de la végétation; la forte fumure potassique n'a pas freiné l'absorption de l'azote; la forte fumure phosphatée a très nettement enrichi la feuille en azote : faits déjà reconnus par l'analyse d'échantillons provenant d'un grand nombre de feuilles de même rang.

Ces expériences apportent une contribution, restreinte mais précise, à l'établissement de la proposition suivante : deux individus d'une même variété végétale étant donnés, si, à la même époque de leur développement dans un même milieu physique, l'on considère deux points morphologiquement homologues, ces deux points sont le siège des mêmes processus physiologiques quand les milieux nutritifs des deux individus sont identiques;

de processus physiologiques différents quand les milieux nutritifs sont différents.

Cette proposition définit la plasticité physiologique et chimique de l'individu végétal. La plasticité morphologique, exploitée par l'agriculture intensive et par l'horticulture, n'en est que le corollaire.

M. **L. Lecornu** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Roger Prochasson : *Le Risque de l'Air*, dont il a écrit la *Préface*.

M. **Paul Pascal**, par l'organe de M. H. Le Chatelier, fait hommage à l'Académie des tomes II et III du *Traité de Chimie générale* publié sous sa direction. Secrétaire général : Paul Baud.

ÉLECTIONS.

M. **Theobald Smith** est élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale par 42 suffrages contre 2 à M. *Costantino Gorini* et 2 à M. *Erich Tschermak*. Il y a 2 bulletins nuls.

M. **Jules Schokalsky** est élu Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation par 25 suffrages contre 17 à M. *Pierre de Vanssay* et 2 à M. *F. A. Vening Meinez*. Il y a 1 bulletin nul.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° David Ellis. *Sulphur Bacteria*.

2° Emil Severin. *Petrolul. Studiu fizic, chimic, geologic, technologic și economic*. (Présenté par M. C. Matignon.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de Riquier.*
Note de M. **Miron Nicolesco**, présentée par M. E. Goursat.

1. La Note de M. Jean-Pierre Robert [1] sur le problème de Riquier paraît à un moment où je m'occupe moi-même de la même question. Je trouve par conséquent nécessaire de faire connaître mes résultats sur ce sujet.

Contrairement à ce que fait M. Jean-Pierre Robert, je traiterai le problème dans l'espace à n dimensions. Le problème que je résous est un peu plus général que celui de Riquier : *Déterminer une fonction* $u(A)$, *définie dans une région* R *où elle possède des dérivées partielles jusqu'à l'ordre* $2p$ *inclusivement, connaissant les valeurs prises sur la frontière par cette fonction et ses* $p-1$ *premiers laplaciens, ainsi que les valeurs du* $p^{\text{ième}}$ *laplacien dans toute la région.*

2. Soit R une région de l'espace à n dimensions, formée d'un domaine D et une frontière F. Je désignerai par $dv(Q)$ un élément de volume entourant le point Q de D et par $d\sigma(P)$ un élément d'hypersurface entourant le point P de F. Soit $\mathcal{G}(P, A)$ la fonciion de Green relativement au domaine D et au point A intérieur. Je poserai

$$G(P, A) = \frac{-1}{(n-2)\sigma_n}\mathcal{G}(P, A),$$

où σ_n est la surface de l'hypersphère-unité de l'espace à n dimensions et je définirai la suite des fonctions

$$(1)\qquad \overset{**}{G}{}^1(P, A) = G(P, A),\qquad \overset{**}{G}{}^2(P, A),\quad \ldots;\quad \overset{**}{G}{}^i(P, A),\quad \ldots$$

par la relation de récurrence [2]

$$\overset{**}{G}{}^i(P, A) = \int_D G(P, Q)\,\overset{**}{G}{}^{i-1}(Q, A)\,dv(Q) \qquad (i = 2, 3, \ldots, p).$$

Il est facile de vérifier les propriétés suivantes de ces fonctions :

1° Toutes les fonctions de la suite (1) — sauf la première — sont continues dans D, par rapport au point P, le point P = A inclus.

---

(1) J.-P. Robert, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 428.

(2) La fonction $\overset{**}{G}{}^i(P, A)$ est, suivant la terminologie de M. Vito Volterra, la *puissance p de composition* (de seconde espèce) de G(P, A), relativement au domaine D.

2° Toutes les fonctions de la suite (1) s'annulent sur F.

3° On a, quel que soit i,

$$\Delta \overset{**}{G}{}^{i}(P, A) = \overset{**}{G}{}^{i-1}(P, A),$$

d'où il résulte

$$\Delta^{i-1} \overset{**}{G}{}^{i}(P, A) = G(P, A).$$

On peut appeler $\overset{**}{G}{}^{i}(P, A)$ *fonction de Green, d'ordre* i, pour le domaine D.

3. Cela étant, la solution du problème énoncé au n° 1 est donnée par la formule suivante :

$$(2) \quad u(A) = -\sum_{i=0}^{p-1} \int_F \Delta^i u(P) \frac{d\overset{**}{G}{}^{i+1}(P, A)}{dn} d\sigma(P) + \int_D \overset{**}{G}{}^{p}(Q, A)\, \Delta^p u(Q)\, dv(Q),$$

où les dérivées sont prises suivant la normale intérieure.

Si $u(A)$ est harmonique d'ordre p dans D, l'intégrale de volume disparaît et la formule précédente donne la solution du problème de Riquier.

4. Voici une conséquence importante de la formule (2). Supposons la fonction $u(A)$ indéfiniment différentiable, et

$$\lim_{p \to \infty} \int_D \overset{**}{G}{}^{p}(Q, A)\, \Delta^p u(Q)\, dv(Q) = 0.$$

On obtient la formule

$$u(A) = -\sum_{i=0}^{\infty} \int_F \Delta^i u(P) \frac{d\overset{**}{G}{}^{i+1}(P, A)}{dn} d\sigma(P)$$

qui donne la valeur d'une fonction u en un point A de D, en fonction des valeurs de cette fonction et de tous ses laplaciens sur la frontière F.

Ajoutons pour finir que l'on a la même formule que (2) pour le problème extérieur, à condition de faire des hypothèses spéciales sur la manière dont u et ses dérivées partielles, jusqu'à l'ordre $2p-1$ inclusivement, se comportent à l'infini.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations intégrales singulières.* Note de M. S. **Sanielevici**, présentée par M. E. Goursat.

Considérons l'équation intégrale

$$(1) \qquad \varphi(x) - \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha}{2} e^{-|x-\alpha s|} \varphi(s)\, ds = 0,$$

où l'on suppose $0 < \alpha < 1$.

C'est l'équation singulière de M. Picard, dont le noyau a été rendu asymétrique par le facteur α.

La fonction $\varphi(x)$ vérifie aussi l'équation différentiello-fonctionnelle

$$\varphi''(x) - \varphi(x) + \lambda\varphi\left(\frac{x}{\alpha}\right) = 0. \tag{2}$$

Réciproquement, toute solution de (2) telle que l'intégrale définie ait un sens vérifie aussi (1). En particulier, cela est vrai des fonctions continues qui deviennent infinies tout au plus comme un polynome.

Pour $\lambda = \alpha^n$, l'équation (2) admet comme solution un polynome de degré n [1]. Par exemple, pour $\lambda = \alpha^{2m}$ on a

$$\varphi(x) = 1 + \frac{x^2(1-\alpha^{2m})}{2!} + \frac{x^4(1-\alpha^{2m})(1-\alpha^{2m-2})}{4!} + \ldots + \frac{x^{2m}(1-\alpha^{2m})\ldots(1-\alpha^2)}{2m!}.$$

Les nombres α^n sont donc valeurs caractéristiques pour l'équation (1). Elles ont zéro comme valeur limite; $\lambda = 0$ n'est pas une valeur caractéristique.

Considérons maintenant l'équation

$$\varphi''(x) - \varphi(x) + \lambda\varphi\left(\frac{x}{\alpha}\right) = f(x). \tag{3}$$

Il lui correspond une équation intégrale dont le second membre est

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} e^{-|x-s|} f(s)\, ds.$$

Si $f(x)$ est une fonction continue devenant infinie tout au plus comme un polynome, on peut appliquer à l'équation intégrale la méthode classique d'approximations successives, à partir de $\lambda = 0$. Malgré qu'il y ait des valeurs caractéristiques dans tout voisinage de $\lambda = 0$, cette série a un rayon de convergence non nul. Une circonstance analogue a déjà été signalée par M. Goursat pour l'équation

$$\varphi(x) = \lambda \int_x^{\infty} \frac{(s-x)^n}{n!} \varphi(s)\, ds + f(x).$$

Par exemple, si $f(x)$ est borné la série sera convergente dans l'intervalle $|\lambda| < 1$. Si $f(x)$ est un polynome de degré n la solution de (3) sera un polynome du même degré qui, comme fonction de λ, aura les pôles

---

(1) Pour λ quelconque l'équation n'a pas d'intégrale analytique.

$\alpha, \alpha, \alpha^2, \ldots, \alpha^n$; la série obtenue par approximations sucessives convergera donc pour $|\lambda| < \alpha^n$.

En prenant

$$f(x) = \sum_0^\infty a_n \sin \frac{x}{\alpha^n},$$

où $\Sigma |a_n|$ est une série convergente, la série obtenue sera convergente pour λ quelconque.

MÉCANIQUE GÉNÉRALE. — *Relativité et Quanta*. Note de M. **Mariani**, présentée par M. Jean Perrin.

On peut généraliser le principe de relativité et en même temps interpréter le dualisme qui se présente à l'échelle atomique entre ondes et corpuscules en adoptant les deux postulats de base suivants :

I. La relation établie par l'observation entre un système de référence et un système observé est une relation de contact (au sens analytique du terme).

II. Les lois de la nature sont les invariants caractéristiques du groupe continu des transformations de contact qui permettent de passer d'un ensemble : système de référence — système observé quelconque à un autre ensemble de même nature.

Cette dernière proposition sera appelée principe de subjectivité; elle constitue une généralisation du principe de relativité, car elle conduit à substituer aux transformations ponctuelles laissant invariant un ds^2 donné, les transformations de contact, qui sont beaucoup plus générales; l'univers physique n'est alors plus un continuum riemannien, mais une multiplicité caractéristique, l'élément générateur étant l'élément de contact et non le point.

Dans la théorie classique, le mouvement d'un système ponctuel quelconque Σ est décrit par un groupe de transformations ponctuelles $\mathcal{G}_P$ dépendant d'un paramètre s (l'intervalle d'univers) et la structure géométrique du système reste inaltérée au cours du mouvement; à notre point de vue, le système Σ est le support ponctuel d'une multiplicité caractéristique, variable en fonction de s et sa structure n'est plus en général invariante; les équations finies de la transformation la plus générale du groupe à un

paramètre s sont alors, en coordonnées homogènes :

$$\left\{\begin{array}{l} x'^i = f^i(x^1, x^2, \ldots, x^n, p_1, p_2, \ldots, p_n; s) \\ p'_i = \varphi_i(x^1, x^2, \ldots, x^n, p_1, p_2, \ldots, p_n; s) \end{array}\right. \qquad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{1}$$

avec la condition supplémentaire

$$\sum_1^n p'_i \, dx'^i - \sum_1^n p_i \, dx^i = d\mathrm{U}(x^i, p_i). \tag{2}$$

En supposant qu'il n'y ait qu'une seule équation directrice

$$\Omega(x'^1, x'^2, \ldots, x'^n, x^1, x^2, \ldots, x^n; s) = 0, \tag{3}$$

on a les relations

$$p_i = \frac{\partial \Omega}{\partial x^i}; \tag{4}$$

les p_i sont les composantes de la direction du mouvement au point de coordonnées x^i; les équations différentielles du mouvement sont les équations canoniques

$$\frac{dx^i}{ds} = \frac{\partial \mathrm{H}}{\partial p_i}; \qquad \frac{dp_i}{ds} = -\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial x^i} \tag{5}$$

où

$$\mathrm{H} = \sum_1^n p_i \frac{dx^i}{ds} - \mathrm{U}(x^i, p_i);$$

la forme différentielle linéaire

$$\int \left(\sum_1^n p_i \, dx^i - \mathrm{H} \right) ds = \int \mathrm{U}(x^i, p_i) \, ds \tag{6}$$

est la forme métrique fondamentale; la vitesse de propagation de la surface variable (3), qui se déplace, quand s varie de la même manière qu'un front d'ondes ([1]), est donnée par

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x^i} \frac{dx^i}{ds} + \frac{\partial \Omega}{\partial s} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \vec{\mathrm{V}} = \frac{\dfrac{\partial \Omega}{\partial s}}{\overrightarrow{\mathrm{grad}\, \Omega}}. \tag{7}$$

([1]) Voir à ce sujet : Sophus Lie, *Die infinitesimalen Berührungstransformationen der Optik* (*Leipziger Berichte*, 1896, p. 131-132, et *Geometrie der Berührungstransformationen*, Leipzig, Teubner, 1896, p. 93-107); Vessiot, *Bull. Soc. math. France*, 34, 1906, p. 230-269; E. O. Lovett, *Contact transformations and Optics.* (*Cambridge philosophical Society*, *Stokes commemoration*, 1899, p. 256-268).

Si l'on admet que les lois géométriques ainsi trouvées sont identiques aux lois physiques à un facteur d'homogénéité près, on doit poser

$$H' = hH; \qquad p_i^* = hp_i$$

(H étant, par définition, la fonction de Hamilton, les p_i^* les composantes de la quantité de mouvement, h la constante de Planck).

On peut alors établir que, conformément aux postulats de la mécanique quantique, les x^i et les p_i^* ne peuvent être simultanément déterminés; en effet, si les x^i ont des valeurs fixes x_0^i, pour une certaine valeur $s = s_0$ du paramètre (le support ponctuel Σ est alors un point quand $s = s_0$), l'équation de Pfaff devient $\sum_1^n p_i^*\, dx^i = 0$ et elle est identiquement vérifiée pour n'importe quelle valeur des p_i^*; la réciproque s'établit immédiatement au moyen d'une transformation de Legendre; le principe d'indétermination de Heisenberg apparaît donc comme identique au principe de dualité géométrique de Gergonne.

ÉLASTICITÉ. — *Sur une propriété des cylindres circulaires soumis à la torsion.* Note de M. **Édouard Callandreau**.

1. On sait que, dans un cylindre circulaire droit homogène soumis à la torsion simple, le déplacement w suivant l'axe est nul pour tous les points d'une section plane normale à l'axe. Je voudrais montrer, d'une manière très simple qui ne semble pas avoir été envisagée, que réciproquement le cylindre circulaire plein, ou creux d'épaisseur constante, constitue la seule pièce prismatique jouissant de cette propriété que ses sections normales à l'axe restent planes après déformation, et coïncident avec leurs déformées.

2. *Cylindre plein.* — Les équations rapprochées de la tangente à une ligne de tension $f(x, y) = 0$, en xy et du vecteur tension en ce point dont les composantes T_{zy} et T_{zx} sont proportionnelles, k étant une constante à $kx + \partial w/\partial y$ et $-ky + \partial w/\partial x$, conduisent aux relations

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lambda\left(kx + \frac{\partial w}{\partial y}\right), \qquad \frac{\partial f}{\partial y} = \lambda\left(-ky + \frac{\partial w}{\partial x}\right).$$

L'équation aux différentielles totales $df = 0$, qui s'écrit alors

$$\left(kx + \frac{\partial w}{\partial y}\right) dx - \left(-ky + \frac{\partial w}{\partial x}\right) dy = 0, \tag{1}$$

n'est autre que l'équation différentielle de la ligne de tension au point considéré. L'intégration donne

$$(2)\qquad k\frac{x^2+y^2}{2}+\int\frac{\partial w}{\partial y}dx-\frac{\partial w}{\partial x}dy=k\frac{x^2+y^2}{2}+W=0.$$

avec la condition de différentielle exacte de la quantité sous le signe $\int$:

$$(3)\qquad \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}=0.$$

Ces résultats sont encore valables pour le contour libre de la section qui est ligne de tension, puisque la composante normale de tension s'y annule en tous points.

Or si une section normale à l'axe reste plane après déformation, la forme la plus générale de w sera $mx+ny+h$ [satisfaisant à la condition (3)], et l'intégration de (1) ou (2) ne peut conduire qu'à l'équation d'un cercle. La section déformée coïncide du reste avec la section initiale, c'est-à-dire que l'on a $w=0$ dans la torsion simple.

3. *Cylindre creux.* — L'égalité des deux premiers membres de (2) différentiés montre que W est fonction harmonique conjuguée de w, de sorte que $W+iw$ est une fonction analytique, holomorphe à l'intérieur du domaine définissant la section du cylindre plein.

Dans le cas où le domaine n'est pas *simplement* connexe (correspondant en pratique au cylindre évidé), la fonction analytique $W+iw$ présente en général des points critiques. W s'écrirait donc $U_1+\Sigma V_i \log \operatorname{mod}(Z_i-z_i)$, et w alors de la forme $U_2+\Sigma V_i\alpha_i$ (α_i représentant l'argument de Z_i-z_i) serait multiforme, ce que l'on ne peut admettre pour le problème d'élasticité étudié. En fait il suffit d'écrire que $\int dw$ doit être nul pour un chemin fermé de la section laissant à son intérieur les contours C_i enveloppant les n points critiques, ce qui conduit à n relations $V_i=0$, et permet ainsi d'obtenir w uniforme ainsi qu'il doit être dans une question qui revient en fait à un problème de Neuman.

Retenant le cas de l'aire doublement connexe C_eC_i relative à un cylindre creux, w uniforme, harmonique à l'intérieur du cercle C_e qui doit être pris comme contour extérieur, l'est *a fortiori* dans la couronne C_eC_i. Et pour que la solution w du cylindre plein soit aussi solution pour le cylindre creux,

il faut et il suffit, en torsion simple, que la condition sur C_i s'identifie avec la condition sur C_e; ce qui oblige à prendre C_i homothétique, et concentrique à C_e, car alors w indépendant *du* paramètre des courbes C et vérifiant la condition sur C_e vérifiera la condition sur C_i. On sait du reste qu'alors C_i n'est sollicité par aucune force élastique.

CHRONOMÉTRIE. — *Sur l'isochronisme d'un pendule entretenu par une impulsion agissant après la verticale.* Note de MM. **Ch. Féry** et **N. Stoyko**, présentée par M. Ernest Esclangon.

L'un de nous a anciennement [1] attiré l'attention sur la perturbation profonde de l'isochronisme d'un pendule dont la restitution a lieu après le passage à la verticale. L'effet perturbateur consiste en un retard aux petits arcs, cet effet perturbateur diminuant régulièrement lorsque l'amplitude augmente par suite de l'accroissement de la force restitutrice.

La loi qui régit la durée d'oscillation en fonction de l'amplitude devient alors une fonction qui passe par un minimum pour une amplitude particulière appelée dans cette Note amplitude de réglage, et pour laquelle l'isochronisme est meilleur que celui du même pendule fonctionnant librement.

De nombreuses vérifications expérimentales ayant été faites depuis 1905 sur des pendules et même des balanciers circulaires actionnés électriquement dans ces conditions, il est intéressant de soumettre ce mode d'entretien au calcul afin de pouvoir déterminer, en fonction de l'angle de restitution (α_1), l'amplitude de réglage (α_0 min.) qui convient à un appareil donné.

Il est à remarquer que si ces conditions sont remplies, le pendule conserve à cette amplitude une grande puissance réglante en même temps qu'une insensibilité remarquable aux causes perturbatrices qui tendent à modifier son amplitude.

Si la semi-amplitude du balancier libre est α_0, nous pouvons écrire que

(1) *Sur l'isochronisme du pendule des horloges astronomiques* (*Comptes rendus*, 140, 1905, p. 106).

sa période est

$$(1)\qquad T = T_0\left(1 + \frac{\alpha_0^2}{16}\right),$$

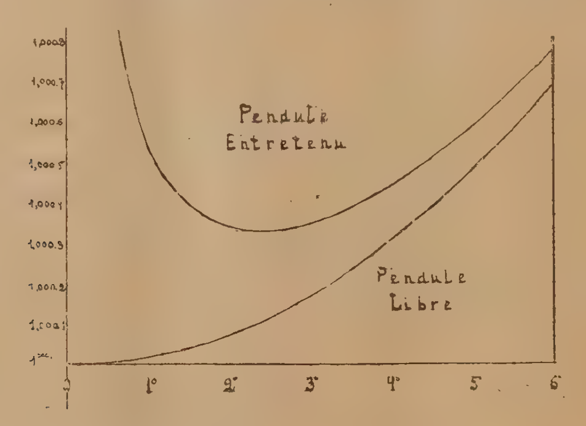
où T_0 est la période pour l'amplitude infiniment petite. L'angle de déviation (α) avec la verticale et la vitesse angulaire (v) au moment t sont, en négligeant le terme qui dépend de $r \sin(2\pi t : T)$,

$$(2)\qquad \alpha = \alpha_0 e^{-rt} \sin\frac{2\pi}{T} t, \qquad v = \frac{2\pi\alpha_0}{T} e^{-rt} \cos\frac{2\pi}{T} t,$$

où r est le coefficient d'amortissement du pendule. Le temps nécessaire pour aller de la position verticale à une position faisant l'angle α_1 (l'angle de restitution) avec elle est

$$t_1 = \frac{T}{2\pi} \operatorname{arc\,tang} \frac{2\pi\alpha_1}{T v_1}.$$

A cet instant une impulsion $\mathcal{J} = \mathrm{I}\,dv$ agit sur le balancier et fait changer sa vitesse de dv. Le temps nécessaire au balancier pour aller de l'angle de



restitution à la position α_0 sera approximativement

$$\frac{T}{4} - \frac{T}{2\pi} \operatorname{arc\,tang} \frac{2\pi\alpha_1}{T(v_1 + dv)}.$$

Ainsi l'accroissement du temps est égal à

$$(3)\qquad \Delta T = \frac{\alpha_1\, dv}{v_1^2} = \frac{T}{2}\frac{\alpha_1}{\alpha_0}\left(e^{\frac{rT}{2}} - 1\right)\frac{1}{\pi \cos\frac{2\pi}{T} t_1} = \frac{T}{2}\frac{\alpha_1}{\alpha_0} k,$$

en tenant compte que

$$(4)\qquad v_1 = \frac{2\pi\alpha_0}{\mathrm{T}} e^{-\frac{r\mathrm{T}}{4}} \cos\frac{2\pi}{\mathrm{T}} t_1, \qquad dv = \frac{2\pi\alpha_0}{\mathrm{T}} e^{\frac{r\mathrm{T}}{4}} \left(1 - e^{-\frac{r\mathrm{T}}{2}}\right) \cos\frac{2\pi}{\mathrm{T}} t_1.$$

Quand le balancier va de la position α_0 à celle de $\alpha = 0$, la force perturbatrice n'agit pas et nous avons pour le temps T : 4.

Ainsi la demi-période du pendule entretenu est égale à

$$(5)\qquad \frac{\mathrm{T}_1}{2} = \frac{\mathrm{T}}{2} + \frac{\mathrm{T}}{2}\frac{\alpha_1}{\alpha_0} k = \frac{\mathrm{T}}{2}\left(1 + \frac{k\alpha_1}{\alpha_0}\right) = \frac{\mathrm{T}_0}{2}\left(1 + \frac{\alpha_0^2}{16} + \frac{k\alpha_1}{\alpha_0}\right) = \frac{\mathrm{T}}{2}\varphi(\alpha_0).$$

La fonction $\varphi(\alpha_0)$ a son minimum pour *l'amplitude de réglage*

$$(6)\qquad \alpha_{0\min} = 2\sqrt[3]{k\alpha_1}.$$

Soient l'angle de restitution $\alpha_1 = 10'$ et $r = 1 : 100$, alors *l'amplitude de réglage* pour un pendule battant la seconde est

$$\alpha_{0\min} = 2°24',4 \qquad \text{et} \qquad \varphi = 1/dv = 1 + 0{,}03152\,\alpha_0.$$

La courbe de la figure qui représente la fonction (5), représentant la variation de la période du pendule en fonction de son amplitude, a bien la même allure que la courbe expérimentalement obtenue.

Il semble donc bien que cette perturbation heureuse, aux environs de l'amplitude de réglage, de la loi d'isochronisme naturel du pendule constitue un des procédés les plus simples pour obtenir un bon isochronisme en même temps qu'une grande puissance réglante dans un appareil horaire.

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Sur une nouvelle caractéristique de l'électron de Dirac.* Note de M. **Al. Proca**, présentée par M. Jean Perrin.

1. Un électron de Dirac possède un moment mécanique, tenseur antisymétrique du second rang, dont les composantes λ_{rs} sont, au facteur $(\varkappa/2 = h/4\pi i)$ près,

$$(1)\qquad \begin{cases} \alpha_2\alpha_3, & \alpha_3\alpha_1, & \alpha_1\alpha_2, \\ \alpha_1, & \alpha_2, & \alpha_3. \end{cases}$$

Le procédé le plus simple et le plus correct pour l'établir consiste à partir

des intégrales premières suivantes valables en l'absence de champ :

$$\frac{d}{dt}\left(x_2 p_3 - x_3 p_2 + \frac{\varkappa}{2}\alpha_2\alpha_3\right) = 0, \tag{2}$$

$$\frac{d}{dt}\left(x_1 \frac{\mathrm{H}}{c} - ctp_1 + \frac{\varkappa}{2}\alpha_1\right) = 0, \tag{3}$$

dont on vérifie l'exactitude immédiatement (¹).

2. Avec un vecteur à six composantes λ_{rs} on peut former, entre autres, un invariant

$$b = \lambda_{23}\lambda_{14} + \lambda_{31}\lambda_{24} - \lambda_{12}\lambda_{34}. \tag{4}$$

Formons l'expression analogue avec les composantes de (1). Il faut être prudent puisqu'il s'agit d'opérateurs; cependant remarquons que les opérateurs que nous multiplions sont *commutables* ($\alpha_2\alpha_3$ avec α_1, etc.). Quoi qu'il en soit, on a

$$b = \frac{\varkappa^2}{4}(\alpha_2\alpha_3 . \alpha_1 + \alpha_3\alpha_1 . \alpha_2 + \alpha_1\alpha_2 . \alpha_3). \tag{5}$$

On constate que b est effectivement un invariant, puisque $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ l'est; cela est de nature à nous confirmer dans l'opinion que l'opération (5) est correcte. On constate encore que *cet invariant n'est jamais nul*, ce qui est évident (²).

3. L'interprétation mécanique de ce résultat n'est pas immédiate; mais on peut en donner une autre, de nature électromagnétique, qui est plus intuitive. Un électron possède un moment magnétique m et un moment électrique p. On peut dire qu'il a un moment magnétique parce qu'il

---

(¹) On trouve quelquefois l'affirmation que $\alpha_2\alpha_3$, $\alpha_3\alpha_1$, $\alpha_1\alpha_2$ étant proportionnelles au moment magnétique, $\alpha_1\alpha_4$, $\alpha_2\alpha_4$, $\alpha_3\alpha_4$ sont proportionnelles au moment électrique correspondant. Cela est manifestement incorrect, ces grandeurs ne formant pas un tenseur.

Les équations (3) permettent en outre de donner, par une simple quadrature, la décomposition de Schrödinger en une partie linéaire et une partie oscillante, pour les coordonnées

$$x_1 = \text{const.} + c^2 \mathrm{H}^{-1} p_1 . t - \frac{c\varkappa}{2}\mathrm{H}^{-1}\alpha_1.$$

(²) Il n'est pas certain que nous ayons le droit de grouper les trois termes en un seul, mais on peut affirmer que *la somme* (5) n'aura jamais la valeur propre zéro. Cela nous est d'ailleurs confirmé par le calcul des expressions quadratiques en ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4, qui représentent des moyennes observables. La somme $\Sigma\lambda_{rs}\lambda_{ik}$ formée avec les composantes du tenseur antisymétrique est égale simplement au produit des deux invariants I et J de Darwin; dans le cas qui nous occupe, nous avons également le produit de deux opérateurs invariants 1 et $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$.

est constitué par une charge électrique tournant autour d'un axe. Il en résulte que, dans un système de coordonnées S', dans lequel l'électron n'a qu'un mouvement de rotation, son moment *électrique est nul*. Indépendamment de toute image, cela veut dire que, d'après les conceptions actuellement admises, il existe un système d'axes particulier pour lequel $p' = 0$ (¹).

Formons alors $\Sigma m_i p_i = (mp)$, qui est un invariant. On aura toujours

$$(mp) = (m'p') = 0.$$

Mais alors, *si l'on constate que* $(m'p') \neq 0$, on devra en conclure que dans le système S' l'électron possède un moment électrique non nul. Donc *l'électron de Dirac possède, outre le moment magnétique de* Uhlenbeck *et* Goudsmit, *un moment électrique propre, distinct de celui qui résulte du moment magnétique, par le jeu des transformations de Lorentz.*

4. L'image élémentaire utilisée plus haut permet d'exprimer cela d'une façon plus saisissante. Dans le système S' le moment électrique qui provient de la charge électrique est *nul;* le moment électrique supplémentaire peut être considéré comme provenant *de la rotation d'une charge magnétique libre* μ (laquelle à son tour n'aurait pas de moment *magnétique* dans S').

Si l'on suppose que les formules classiques ou semi-quantiques sont les mêmes pour un pôle magnétique que pour un électron (ce qui est loin d'être prouvé), on déduit pour un électron de Dirac

$$\mu = e\alpha_1\alpha_2\alpha_3.$$

Enfin on s'assure facilement que $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ est une grandeur oscillante avec la fréquence $2H/\varkappa$. Donc *tout se passe comme si un électron de Dirac possédait, outre sa charge électrique e, une charge magnétique libre, oscillante et d'amplitude numériquement égale à la première,* $\mu = e$.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Remarques sur les intégrales premières de la Mécanique ondulatoire.* Note de M. **Louis de Broglie**, présentée par M. M. de Broglie.

On dit en Mécanique ondulatoire qu'un opérateur A correspondant à une grandeur mécanique est une intégrale première si l'on a

$$(1) \qquad \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{\varkappa}(AH - HA) = 0 \qquad \left(\varkappa = \frac{h}{2\pi i}\right).$$

(¹) Cf., par exemple, Frenkel, *Lehrbuch der Elektrodynamik*, p. 353.

On peut vérifier que cette définition est identique à la suivante : soit $\omega_k(t)$ la solution de l'équation des ondes

$$H(\Psi) = \varkappa \frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{2}$$

(où H est l'opérateur hamiltonien du problème envisagé) qui coïncide à l'instant initial $t = 0$ avec la $k^{\text{ième}}$ fonction propre Ψ_k^0 de l'opérateur H à cet instant initial. L'opérateur A est une intégrale première si la matrice correspondant à cet opérateur dans le système des fonctions ω_k est indépendante du temps.

En vertu de cette seconde définition, si A_0 représente la valeur de l'opérateur A à l'instant o et si $A_0^{\Psi_k^0}$ et $A_t^{\omega_k(t)}$ représentent respectivement la matrice correspondant à l'opérateur A_0 dans le système des Ψ_k^0 et la matrice correspondant à l'opérateur A de l'instant t dans le système des $\omega_k(t)$, on a

$$A_t^{\omega_k(t)} = A_0^{\Psi_k^0}, \tag{3}$$

si A est intégrale première.

Il existe une relation intéressante entre les opérations A et A_0 et l'opérateur $U(t)$ qui transforme la forme initiale Ψ^0 d'une solution quelconque de l'équation (2) à l'instant o en la forme Ψ de cette solution à l'instant t. En effet, comme on a

$$\omega_k(t) = U(t)\,\Psi_k^0, \tag{4}$$

les matrices $A_t^{\omega_k(t)}$ et $A_t^{\Psi_k^0}$ étant les matrices qui correspondent au même opérateur A de l'instant t dans le système des $\omega_k(t)$ et dans celui des Ψ_k^0, on a, comme il est bien connu,

$$A_t^{\omega_k(t)} = U^{-1} A_t^{\Psi_k} U, \tag{5}$$

la matrice U étant la matrice unitaire formée à partir de l'opérateur $U(t)$ dans le système des Ψ^0 et U^{-1} étant la matrice inverse. En vertu de (3), on a donc

$$A_0^{\Psi_k^0} = U^{-1} A_t^{\Psi_k^0} U, \tag{6}$$

et, comme toutes les matrices sont ici exprimées dans un même système (celui des Ψ_k^0), on en déduit l'équation entre opérateurs :

$$A_0 = U^{-1} A U, \tag{7}$$

ou, en inversant et explicitant,

$$A(t) = U(t)\, A(0)\, U^{-1}(t). \tag{8}$$

Donc à tout opératenr A(o) représentant une grandeur mécanique à l'instant o correspond un opérateur intégrale première A(t) défini par (8).

Appliquons ceci au cas du mouvement en l'absence de champ. On peut alors poser

$$\text{(9)} \qquad \mathrm{H} = \frac{1}{2m}\varkappa^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \qquad \mathrm{U}(t) = e^{\frac{1}{\varkappa}\mathrm{H}t}.$$

Cherchons l'intégrale première qui se réduit à A(o) $= x$ à l'instant initial. Nous avons, par (8) et (9),

$$\text{(10)} \quad \mathrm{A}(t) = e^{\frac{1}{\varkappa}\mathrm{H}t}\, x\, e^{-\frac{1}{\varkappa}\mathrm{H}t} = \sum_{1}^{\infty}{}_n \frac{1}{n!}\left(\frac{\varkappa}{2m}\right)^n \frac{\partial^{2n}}{\partial x^{2n}} t^n x\, e^{-\frac{1}{\varkappa}\mathrm{H}t}$$

$$= \left[x\sum_{0}^{\infty}{}_n \frac{1}{n!}\left(\frac{\varkappa}{2m}\right)^n \frac{\partial^{2n}}{\partial x^{2n}} t^n + \sum_{1}^{\infty}{}_n \frac{1}{n!}\left(\frac{\varkappa}{2m}\right)^n 2n\frac{\partial^{2n-1}}{\partial x^{2n-1}} t^n\right] e^{-\frac{1}{\varkappa}\mathrm{H}t}$$

$$= x + \frac{\varkappa}{m}\frac{\partial}{\partial x} t \sum_{1}^{\infty}{}_n \left[\frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{\varkappa}{2m}\right)^{n-1} \frac{\partial^{2(n-1)}}{\partial x^{2(n-1)}} t^{n-1}\right] e^{-\frac{1}{\varkappa}\mathrm{H}t}$$

$$= x + \frac{\varkappa}{m}\frac{\partial}{\partial x} t.$$

L'intégrale première (10) n'est autre que l'analogue, en Mécanique ondulatoire, de l'intégrale première $x - 1/m p_x t$ du mouvement libre en Mécanique classique, car on passe de l'ancienne à la nouvelle Mécanique en remplaçant la composante p_x de quantité de mouvement par l'opérateur $-\varkappa\,\partial/\partial x$.

ÉLECTRICITÉ. — *Influence des corps radioactifs sur l'effet Volta.* Note ([1]) de M. **L. Bouchet**, présentée par M. A. Cotton.

Plusieurs auteurs ont recherché l'action que pourraient avoir les substances radioactives sur l'effet Volta, notamment Mac Lennan et E. F. Burton ([2]), lord Blysthwood et H. S. Hallen ([3]) qui ont opéré avec des sels de radium.

Mais leurs résultats n'étaient pas concordants et les forces électromo-

---

([1]) Séance du 11 janvier 1932.

([2]) *Phil. Mag.*, 6, 1903, p. 343.

([3]) *Phil. Mag.*, 6, 1903, p. 701.

trices différaient beaucoup de celles données par Pellat [1] : c'est pourquoi je me suis également occupé de cette question.

Dispositif employé. — Le dispositif est très simple : la pile ou cellule radioactive que j'ai réalisée comprend : 1° une armature de référence constituée par un disque de laiton doré de 5^{cm} de diamètre environ, pourvu à sa base d'un épaulement; ce disque, avant sa dorure, a été percé de part en part d'une série de trous alternant avec une autre série de rainures d'une profondeur de $1^{mm},5$. Les rainures remplies entièrement d'une poudre très fine d'oxyde noir d'urane sont séparées des trous par des intervalles de quelques millimètres; 2° une deuxième armature ou électrode comprend un disque massif d'un des métaux : Mg, Zn, Cd, Cu.

La première armature fixe s'emboîte très librement dans un vase en verre, elle est séparée de la deuxième par deux couronnes superposées de mica paraffiné, d'une épaisseur totale de $0^{mm},32$; ces deux couronnes, en retrait l'une sur l'autre, débordent largement les deux disques.

Les mesures des forces électromotrices des piles ont été effectuées par la méthode d'opposition, avec comme galvanomètre un Despretz-d'Arsonval sensible à 6.10^{10} ampères, la source de comparaison étant un accumulateur taré à l'aide d'un élément Weston.

Résultats. — De toutes les mesures, faites en variant les conditions expérimentales, je ne citerai que celles correspondant aux circonstances suivantes : tous les métaux examinés, immédiatement avant leur installation, étaient fortement écrouis par un polissage énergique à la toile émeri, suivi d'un nettoyage très soigné à l'alcool à 95°, le vase dans lequel s'emboîte le laiton doré était rempli d'eau distillée, mais de telle sorte que le niveau de l'eau dans les trous était très sensiblement en dessous de la face supérieure du disque de laiton.

Voici les forces électromotrices correspondant à chaque métal, pour des durées des mesures comprises entre une et deux minutes après la mise en place de la deuxième armature; le laiton posé, dans chaque cas, joue le rôle de pôle positif :

Mg.	Zn.	Cd.	Sn.	Cu.
$+1^{v},74$	$+1^{v},10$	$+0^{v},83$	$+0^{v},71$	$+0^{v},23$

Ces métaux, par rapport aux forces électromotrices des cellules correspondantes, se classent dans le même ordre que dans la classification de

(1) *Ann. de Ch. et Ph.*, 5e série, 24, 1881, p. 5.

Thénard; cette remarque, cela va sans dire, ne fournit pas un argument décisif en faveur de la théorie chimique de la pile.

Pour tous les métaux examinés les forces électromotrices ont baissé après chaque mesure : ainsi, pour le couple laiton doré — Mg, la force électromotrice n'était plus que 1,68 volt après 5 minutes d'exposition. J'attribue cette variation à deux causes au moins qui sont les suivantes : 1° une diminution de l'écrouissage; 2° une oxydation du métal.

Il résulte des nombres que j'ai trouvés que l'oxyde noir d'uranium a une action peu marquée sur l'effet Volta, car, en comparant mes résultats, par exemple dans le cas du couple Zn-Cu, avec ceux de Pellat, on voit que, pour la différence de potentiel apparente de ce couple, mes expériences ont donné 0,87 volt et celles de Pellat 0,86 volt. Si les physiciens désignés ci-dessus ont obtenu des nombres très différents (respectivement 0,20 volt et 0,40 volt), cela peut provenir, pour la plus grande part, de ce qu'ils ont expérimenté avec des sels de radium, lesquels, émettant des rayons très pénétrants, ont ionisé l'air en dehors de leurs cellules, comme l'a démontré Greinacher [1], de telle sorte que par leur dispositif ces auteurs ont mesuré en circuit fermé les forces électromotrices de leurs cellules, d'énormes résistances intérieures.

MAGNÉTISME. — *Sur la loi de répartition discontinue des points de Curie.* Note de M. R. **Forrer**, transmise par M. Pierre Weiss.

Des recherches [2] sur les points de Curie ferromagnétiques, paramagnétiques et du champ coercitif m'ont montré que le mécanisme qui détermine le sens + ou — des moments peut être différent de celui duquel dérive leur orientation.

D'autre part j'ai pu rendre compte des phénomènes magnétiques dans les champs moyens par l'hypothèse des multiplets magnétiques [3] et de leurs positions normales dans le réseau.

J'admets que cette position normale du multiplet magnétique résulte de l'existence, dans la couche extérieure de l'atome, d'orbites électroniques fixes, dont l'ensemble, le multiplet électronique a la symétrie et la position du multiplet magnétique.

---

(1) *Ann. der Physik*, **16**, 1905, p. 708.
(2) *Journ. de Phys.*, **1**, 1930, p. 49, et **2**, 1931, p. 312.
(3) *Journ. de Phys.*, **10**, 1929, p. 247.

Ces multiplets électroniques ont donc un double rôle : 1° subir l'influence de la symétrie du réseau; 2° l'imposer dans une certaine mesure au multiplet magnétique.

Les orbites des multiplets électroniques se touchent si on leur donne un diamètre égal à la distance des centres des atomes situés dans les plans considérés. J'appelle les contacts ainsi obtenus des *contacts efficaces*, et je fais l'hypothèse fondamentale qu'ils sont nécessaires pour la production du ferromagnétisme. Je cherche par conséquent leur relation avec le champ moléculaire par l'intermédiaire du point de Curie.

Je trouve d'abord une confirmation de la signification des contacts qui fixent le diamètre d'une orbite électronique, dans la constance approximative des distances des atomes de fer dans les divers ferromagnétiques.

Dans le fer α les axes des orbites du triplet électronique sont parallèles aux axes (100) par suite de leur parallélisme avec les constituants du triplet magnétique dont la position a été déterminée par l'étude de l'aimantation rémanente. Les contacts efficaces ne se font donc qu'entre les voisins situés dans le plan perpendiculaire à l'axe (100) à la distance de 2,86 Å en laissant de côté les premiers voisins à la distance de 2,48 Å.

La distance des atomes de fer dans les combinaisons ferromagnétiques est très voisine de ce diamètre ferromagnétique du fer (2,97 Å pour Fe^3O^4, 2,88 et 2,97 Å pour Fe^2O^3, 2,89 pour la pyrrhotine, 2,69 pour Fe^4N, etc.). Le fer γ qui ne possède pas de voisins à cette distance n'est pas ferromagnétique.

Le nombre total N de contacts efficaces est le produit de n (nombre d'orbites du multiplet électronique) par p (nombre de contacts d'une orbite avec les orbites de ses voisins). Une orbite du fer ($n=3$) a 4 contacts ($p=4$) avec ses voisins dans son plan qui est perpendiculaire à l'axe (100). Donc $N=12$. Les orbites ($n=2$) du doublet du nickel, dont les plans sont perpendiculaires à l'axe (110) ont deux contacts ($p=2$). Donc $N=4$. Les orbites ($n=4$) du cobalt γ sont perpendiculaires à l'axe (111), ont $p=6$ contacts avec les orbites voisines et par conséquent $N=24$.

On constate d'abord que les N (4 pour Ni, 12 pour Fe et 24 pour Co) se succèdent dans l'ordre des points de Curie θ (358°, 769° et 1130° C.). N est à peu près proportionnel au carré de θ. Je propose donc la relation suivante entre les nombres de contact et θ :

$$\theta = T_1 \sqrt{N}.$$

Le facteur T_1 est la température pour un seul contact efficace ($N = 1$). Il est égal à 301 pour le fer. J'adopte ce facteur pour calculer d'abord approximativement le nombre de contacts (^{301}N). Le choix d'un nombre rond voisin (N) détermine ensuite T_1.

Corps.	θ^o_c.	θ^o_k.	^{301}N.	N.	T_1.
Fe	769	1042		12	301
Fe^3O^4	580	853	8,03	8	301
Fe^2O^3	675	948	9,93	10	300
Fe^9S^{10}	320	593	3,88	4	297
Fe^4N	485	758	6,35	6	308
Fe^2B	725	998	11,0	11	301
Fe^3C	220	493	2,68	8/3	302
MnSb	325	598	3,95	4	299
MnP	22	295	0,96	1	295
Ni	358	631	4,40	4	315
Co	1130	1403	21,7	24	286

Je ne peux donner ici qu'un nombre restreint d'exemples (voir le tableau). La constante du facteur T_1 est très bonne dans les combinaisons du fer et du manganèse. Les facteurs du Ni et du Co diffèrent sensiblement de celui du fer.

Cette loi discontinue trouve une vérification frappante dans le fait qu'on ne connaît aucune combinaison ferromagnétique avec un point de Curie au-dessous de la température ordinaire (pour $N = 1$, $t \cong 28°$ C.). Le point de Curie le plus bas correspond à un contact.

OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE. — *Sur la pseudoréflexion des rayons X.* Note [1] de M. B. Demetrovic, présentée par M. M. de Broglie.

Sur les radiographies des écrans présentant des surfaces convexes on peut observer des franges noires qui délimitent l'ombre de l'écran du côté où se trouve la surface convexe ou l'arête rasée par les rayons. Ces effets ont été décrits plusieurs fois. Ils existent aussi pour des surfaces concaves [2].

---

(1) Séance du 15 février 1932.

(2) B. Demetrovic, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 579; W. Alberti et B. Demetrovic, *Fortsch. a. d. Geb. d. Röntgenstr.*, 44, 1931, p. 649.

Les références des travaux antérieurs se trouvent dans ces notes.

D'après les recherches de Wolfers la largeur de ces franges suit les lois suivantes : 1° la matière de l'écran et son poli, le rayon de courbure et la fréquence des rayons X sont sans influence sur la largeur de la frange; 2° la largeur correspond au diamètre apparent du foyer, vu du bord de l'écran; elle est proportionnelle à la distance de l'écran à la plaque et inversement proportionnelle à la distance du foyer à l'écran; 3° si la source s'éloigne de l'écran la largeur de la frange tend vers un résidu minimum. Au premier examen ces faits paraissent être en contradiction avec la théorie de réflexion de l'optique géométrique. Ils ont amené Wolfers à penser que la théorie de la réflexion des rayons X serait probablement insuffisante à expliquer l'existence du phénomène.

Il nous paraît pourtant que toute la frange noire peut être regardée comme une conséquence de la réflexion totale. Considérons la réflexion par une surface convexe, lorsque les rayons incidents viennent de sources soit ponctuelles, soit larges. Les rayons réfléchis donnent naissance à une frange dont la largeur dépend de l'angle compris entre le rayon tangent avec lequel la pénombre commence et le rayon régulièrement réfléchi sous le plus grand angle; cet angle de réflexion dépend du degré de poli. Par des considérations géométriques on peut trouver l'angle dont dépend la largeur de la frange en fonction de l'étendue de la source, de la distance de la source à l'écran et d'autres variables.

Dans le cas d'une source ponctuelle cet angle η est donné par

$$\eta = 2\theta - \varphi \tag{1}$$

où θ est le plus grand angle sous lequel les rayons sont encore régulièrement réfléchis; φ est l'angle constitué par le rayon tangent et le dernier rayon régulièrement réfléchi. Cet angle est donné par

$$\sin\varphi = \frac{r}{a^2}\left(\sqrt{a^2 - r^2\cos^2\theta} - \cos\theta\sqrt{a^2 - r^2}\right), \tag{2}$$

où r est le rayon de courbure de la surface réfléchissante et a est la distance de la source au centre de courbure dans le plan de réflexion.

Dans le cas d'une source large l'angle η est donné par

$$\eta = \alpha + 2\theta - \varphi + \beta_2 - \beta_1 \tag{3}$$

où α est l'angle sous lequel la source est vue du centre de courbure — cet angle est proportionnel à la distance a déjà définie et à l'étendue de la source; θ et φ sont déjà définis; β_1 et β_2 sont les angles compris entre les derniers rayons régulièrement réfléchis, venant des points opposés du diamètre de la source dans le plan de réflexion, et les droites qui joignent ces points au centre de courbure. La différence $\beta_2 - \beta_1$ est définie par une équation

analogue à (2). Pour les valeurs de θ de quelques dizaines de minutes, φ et encore plus $\beta_2 - \beta_1$ sont négligeables. Alors la valeur de η ne dépend sensiblement que de α et θ. Enfin, même pour une valeur de θ extrêmement petite, la frange noire persiste, et sa largeur, dans ce cas, est sensiblement proportionnelle à α, c'est-à-dire à a.

Si nous comparons maintenant ces résultats théoriques avec les résultats expérimentaux de Wolfers, on trouve une concordance parfaite entre eux, à condition de supposer que les polis des surfaces employées pour ces expériences fussent tels qu'ils ne permettaient pas d'observer l'influence du poli et de la nature de l'écran sur θ. Il nous semble permis de ne pas regarder cette condition comme une hypothèse, puisqu'on a réussi à mesurer l'indice de réfraction au moyen d'une méthode de réflexion totale et que ces mesures étaient en bonne concordance avec la théorie de Drude-Lorentz. Le fait que la frange est proportionnelle à a nous indique que l'angle θ, sous lequel les rayons sont régulièrement réfléchis, est extrêmement petit, conséquence de surfaces trop rugueuses. Évidemment, la réflexion est totale sous des angles d'incidence si petits. Il est facile de comprendre pourquoi on retrouve un résidu dans tous les cas où la source tend à devenir ponctuelle en rapprochant ce fait de ce qu'il existe pratiquement une limite quand on veut réaliser une telle source.

De l'existence d'une frange noire, indépendante en largeur de grosses rugosités, on peut conclure que les rayons X sous l'incidence rasante, de même que la lumière, finissent par se réfléchir régulièrement même pour des miroirs très mauvais sous l'incidence normale. La différence entre les rayons X et la lumière ne concerne que l'angle θ pour lequel commence la réflexion régulière.

On peut donc conclure qu'il sera possible d'observer des franges semblables produites par la lumière. Leur largeur dépendra d'un angle donné par (3). Enfin, à cause de l'interférence de ces rayons réfléchis avec les rayons directs, des franges doivent apparaître. Elles seraient le plus facilement observables dans la pénombre et par conséquent devraient être identiques avec les « franges supplémentaires » découvertes par Wolfers.

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre d'absorption de* I_2.
Note de M. **Ion I. Agarbiceanu**, présentée par M. A. Cotton.

Nous avons fait l'analyse des têtes de bandes du spectre d'absorption de la vapeur de I_2 entre λ 6450 Å et λ 5230 Å. Le spectre était obtenu dans le premier ordre d'un réseau concave de $6^m,40$, installé à Bellevue au-dessous du grand électro-aimant de l'Académie des Sciences.

Nous avons comparé le tableau des positions des têtes de bandes obtenu, avec le tableau de Mecke [1] qui est le plus complet qu'on a jusqu'à présent sur ce sujet.

La comparaison a montré que notre tableau contenait environ 20 têtes de bandes de plus que celui dressé par Mecke dans le même intervalle spectral. Nous avons mesuré, à quelques cm^{-1} près, les têtes de ces bandes. Les unes avaient été observées par Mecke mais n'avaient pas été mesurées; d'autres lui avaient échappé.

Les premières coïncident, dans la limite des erreurs de nos mesures, avec les valeurs calculées par Mecke. Les secondes sont des termes inconnus jusqu'à présent qui prolongent vers la fin ou le commencement les différentes séries établies par Mecke; il en reste quelques-unes sur lesquelles on ne peut se prononcer encore.

Les tableaux suivants donnent les résultats :

Nombres quantiques.				
v''.	v'.	ν obs. cm^{-1}.	ν calc cm^{-1}.	Remarques.
		Série I des têtes de bandes ($v''=0$).		
0	17	17512	17515	assez net } (1)
0	16	17416	17416	peu net } (1)
0	15	17318	17315	» } (1)
0	13	17110	17108	diffuse } (2)
0	14	17210	17213	très faible mais net } (2)
		Série III ($v''=2$).		
2	9	16247	16248	faibles mais net } (3)
2	8	16138	16135	faibles mais net } (3)
2	7	16024	16020	faibles mais net } (3)

Remarques. — (1) Observées par Mecke. — (2) Termes nouveaux. — (3) Termes nouveaux qui prolongent la série III vers le rouge.

---

(1) *Ann. der Phys.*, 71, 1923, p. 104.

Nombres quantiques.				
v''.	v'.	ν obs. cm^{-1}.	ν calc. cm^{-1}.	Remarques.
		Série IV ($v''=3$).		
3	15	16675	16670	faible mais net ([1])
		Série VI ($v''=5$).		
5	11	15845	15841	très faibles ([2])
5	10	15730	15731	
		Série VII ($v''=6$).		
6	12	15743	15741	faible mais net ([3])
6	11	15637	15634	diffuse ([3])

Remarques. — ([1]) Terme nouveau au commencement de la série IV. — ([2]) Observés par Mecke. — ([3]) Termes nouveaux au commencement de la série VII.

Sur les autres têtes de bandes nous ne pouvons encore rien dire de précis. La formule donnée par Mecke pour les têtes de bandes est la suivante :

$$\nu(n_1;\, n_2) = 18320{,}97 - 213{,}76\,n_1 + 0{,}596\,n_1^2 + 0{,}0021\,n_1^3 - 80{,}66\,n_2 - 1{,}012\,n_2^2 + 0{,}0033\,n_2^3.$$

Pour obtenir la notation actuelle on pose : $v'' = n_1$ et $v' = 26 - n_2$ (V. Weizel, *Bandenspektren*, p. 380).

POUVOIR ROTATOIRE. — *Influence des sels de thorium sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et des tartrates*. Note de MM. E. **Darmois** et **Yeu-Ki-Heng**, présentée par M. Ch. Fabry.

L'un de nous a montré ([1]) l'effet considérable de l'addition de certains sels neutres inactifs sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et des tartrates. L'hypothèse d'une déformation des ions tartriques par le cation du sel ajouté, ainsi que celle d'une déshydratation de cet ion en solutions concentrées, rendent assez bien compte de quelques-unes de ces variations. Cependant la variété des faits observés est si grande que la même explication ne saurait convenir dans tous les cas. Nous avons repris l'étude systématique de chaque cas particulier en cherchant à distinguer nettement entre la formation de complexes et la simple influence physique du champ des ions. Il semble jusqu'ici que l'action de la température puisse servir à

([1]) *Ann. de Phys.*, 10, 1928, p. 70.

faire cette discrimination; l'effet de la température est faible et très régulier dans les cas où l'on avait supposé une déformation ou une déshydratation de l'ion tartrique; il est beaucoup plus fort quand il y a formation d'un complexe entre le tartrate et le sel ajouté. Cet effet de température est considérable pour les solutions renfermant du tartrate de sodium et un sel de thorium; c'est pourquoi nous avons recherché par des méthodes plus directes la formation de complexes dans la solution.

Nous avons employé la méthode des variations continues déjà appliquée pour d'autres cas analogues. Elle consisterait ici à mesurer la rotation de mélanges d'oxyde de thorium et de tartrate neutre de sodium. Comme le mélange direct n'est pas possible, on opère comme suit : on prépare des solutions de $ThCl^4$ (concentration moléculaire C), de NaOH (4C), de tartrate de sodium (C/2); on mélange $x/2$ cm³ de chlorure à $20-x$ cm³ de tartrate et l'on ajoute $x/2$ cm³ de soude. L'ordre des opérations doit être respecté, sinon il se forme $Th(OH)^4$ qu'on ne peut faire repasser ensuite en solution. Les rotations ci-dessous se rapportent aux trois concentrations :

C = 0,25 M; C = 0,5 M; C = 1,0 M.

	x	0.	4.	6.	8.	10.	12.	14.
C = 0,25 M.	α_V^{2dm}	1,51	1,89	–	2,18	2,22	1,54	précipité
0,5	»	3,54	4,20	–	4,58	4,83	3,79	»
1,0	»	6,55	7,96	8,80	9,33	9,46	7,71	».

V désigne la radiation verte du mercure.

Les courbes $\alpha_V = f(x)$ sont tracées et l'on cherche le point où elles s'écartent le plus de la droite qui représente la rotation qu'on observerait si le tartrate n'entrait pas en combinaison. Les trois courbes donnent nettement pour ce point $x = 10$, ce qui rend probable l'existence d'une combinaison $ThO^2 + C^4H^4O^6Na^2$.

L'emploi du nitrate de thorium à la place du chlorure donne un résultat identique.

Pour étudier la stabilité de ce composé, nous avons déterminé de même la courbe $\alpha_V = f(x)$ dans le cas où les solutions mélangées ont, en oxyde et en tartrate, des concentrations non équivalentes.

Les nombres qui suivent se rapportent au mélange de :

$20 - x$ cm³ $C^4H^4O^6Na^2$ 0,25 M avec $\frac{x}{2}$ cm³ $ThCl^4$ 0,25 M et $\frac{x}{2}$ cm³ NaOH 1,0 M,

x	0.	4.	6.	7.	8.	9.	10.	12.	14.	16.
α_V^{2dm}	3,42	3,78	3,58	3,46	3,35	3,42	3,35	3,25	2,57	précipité

La courbe n'est plus aussi régulière que dans le cas précédent; on trouve bien un point vers $x = 13,5$ où elle s'écarte au maximum de la droite, mais il existe aussi vers $x = 7$ un deuxième point où la tangente est d'inflexion et parallèle également à la droite. Cela semble indiquer que la solution renferme plus d'un complexe. En utilisant le point $x = 13,5$, la formule indiquée dans un travail précédent (1) permet de calculer la constante K de la loi d'action de masses

$$K = \frac{[Th(OH)^4][C^4H^4O^6Na^2]}{[Complexe]}.$$

Cette formule s'écrit

$$K(1-2y) = -\frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}y - 1\right)^2,$$

où y est la proportion de $C^4H^4O^6Na^2$, c'est-à-dire $13,5/20$.

La formule donne pour K une valeur très faible, ce qui indique un complexe très stable; la combinaison est pratiquement complète.

L'existence du 2e point vers $x = 7$, soit sensiblement $y = 1/3$, s'explique en admettant qu'il existe un autre complexe contenant deux fois plus de tartrate et moins stable que le précédent.

Dans l'idée que ce nouveau complexe pourrait peut-être contenir le tartrate acide de sodium combiné à l'oxyde de thorium, nous avons répété des expériences analogues à celles effectuées plus haut en mélangeant $ThCl^4(0,5M)$, $NaOH(2M)$ et $C^4H^5O^6Na(0,25M)$; on trouve dans ce cas :

x......	0.	4.	6.	7.	8.	10.	12.	14.
α_v......	2,45	3,77	4,01	3,69	3,92	4,43	3,69	précipité

La courbe présente deux maxima vers $x = 6$ et $x = 10$, ce qui donne à peu près les deux complexes précédents. En employant des solutions deux fois plus concentrées, on trouve une courbe beaucoup plus compliquée présentant trois maxima, le troisième étant intermédiaire entre les deux précédents. Si l'on chauffe quelque temps l'une des solutions précédentes, qu'on la laisse refroidir et qu'on mesure de nouveau la rotation, on ne retrouve pas la valeur initiale; la rotation augmente nettement et la courbe $a_v = f(x)$ ne se simplifie pas. Ces modifications d'allure irréversible font penser à des combinaisons chimiques dont la vitesse de formation à froid serait assez faible. L'un de nous a déjà signalé (2) que les sels d'aluminium ajoutés à l'acide tartrique et aux tartrates donnaient lieu

(1) *Journ. Chim. Phys.*, **23**, 1926, p. 649.

(2) *Ann. de Phys.*, *loc. cit.*

à des mutarotations dont la vitesse est assez grande à 20° pour pouvoir être aisément suivie.

En résumé les sels de thorium donnent avec les tartrates des complexes dont le plus stable renferme des proportions moléculaires égales d'oxyde de thorium et d'acide tartrique; l'ion complexe correspondant est stable en présence d'un excès d'alcali. Les rotations considérables observées en présence des sels de thorium seraient donc dues à la formation de véritables combinaisons chimiques. De telles combinaisons ont déjà été décrites par Rosenheim et ses collaborateurs [1].

DIFFUSION MOLÉCULAIRE. — *Symétrie moléculaire et spectres de diffusion.* Note de MM. **J. Cabannes** et **A. Rousset**, présentée par M. Ch. Fabry.

Lorsque les molécules d'un fluide possèdent un élément de symétrie, les oscillations fondamentales des noyaux sont symétriques, antisymétriques ou dégénérées per rapport à cet élément. Aux oscillations qui ne conservent pas *tous* les éléments de symétrie de la molécule au repos, correspondent celles des raies Raman dont le facteur de dépolarisation ρ a la valeur maximum 6/7. Ainsi, dans les problèmes où intervient la symétrie moléculaire, l'étude du facteur ρ contrôle, précise et complète les mesures de fréquence et d'intensité. Nous avons déjà publié ici-même [2] quelques renseignements importants tirés de nos mesures de ρ. En voici d'autres.

I. *Groupements* XY^2 *angulaires.* — Une des trois oscillations fondamentales est antisymétrique par rapport à la bissectrice de l'angle α des liaisons X-Y. Nous avons toujours pu la reconnaître avec certitude grâce à la dépolarisation de la raie Raman correspondante, ce qui nous a permis de fixer la valeur de l'angle α. Exemples :

	NO^2. (du nitrobenzène).	NH^2. (de la méthylamine).	SO^2. (liquide).
Oscillations :			
antisymétrique n_1	1587 cm^{-1}	3378 cm^{-1}	1340 cm^{-1}
symétrique n_2	1341 »	3319 »	1146 »
» n_3	–	–	525 »
Angle α	108°	105°	118°

---

(1) *Zeit. f. anorg. Chem.*, 35, 1903, p. 438.

(2) J. Cabannes et A. Rousset, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 79.

Le cas de SO^2 est intéressant : dans l'hypothèse des *forces centrales* on ne trouve pas de valeur réelle pour α; il faut donc admettre l'hypothèse des *forces de valence*. Dans cette hypothèse Bailey, Cassie et Angus [1], après avoir étudié le spectre d'absorption infrarouge de SO^2, trouvent un angle de 24° parce qu'ils prennent comme fréquence antisymétrique la fréquence infrarouge 1152 : leur interprétation du spectre infrarouge paraît donc incorrecte. Notre résultat s'accorde avec le fait que la constante de Kerr de SO^2 est négative, ce qui exige que la direction du moment électrique permanent (bissectrice de l'angle α) ne coïncide pas avec la direction de grande réfractivité.

Pour les groupements NO^2 et NH^2 la fréquence n_3, qui correspond en gros à une déformation de l'angle des valences, n'apparaît pas distinctement : peut-être la force correspondante est-elle très faible; peut-être est-telle trop variable d'une molécule à l'autre?

II. *Bandes de l'eau.* — Les deux bandes 3240 et 3418 cm^{-1} sont de nature différente : la première est dépolarisée; la seconde, polarisée. Il faut donc rejeter l'hypothèse de Kastler [2] et admettre avec Kohlrausch qu'elles correspondent à deux types d'oscillations du groupement H^2O. La fréquence antisymétrique étant 3240, on trouve pour α une valeur voisine de 23°.

III. *Molécules à axe ternaire.* — On passe de la molécule PCl^3 à la molécule $POCl^3$ en ajoutant un atome sur l'axe ternaire, ce qui revient à ajouter une oscillation symétrique et une dégénérée. D'autre part les molécules $CHCl^3$ et $POCl^3$ ont même symétrie. Le tableau suivant montre bien la correspondance, lorsqu'on passe d'une molécule à une autre, des fréquences symétriques et des fréquences dégénérées :

PCl^3	n	190	258	»	484	[511]	»
	ρ	6/7	0,28	»	6/7	0,16	»
$POCl^3$	n	193	267	337	[486]	581	1290
	ρ	6/7	0,6	6/7	0,05	6/7	0,4
$CHCl^3$	n	261	365,5	[667]	759	1213	3019
	ρ	6/7	0,2	0,06	6/7	6/7	0,2
			n_1.	n_2.			n_3.

On se représente sans difficulté les oscillations de fréquences n_1, n_2, n_3.

---

(1) BAILEY, CASSIE et ANGUS, *Proceedings of the Royal Society*, **130**, 1930, p. 142.
(2) A. KASTLER, *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1032.

Au cours de la première les Cl se déplacent symétriquement par rapport à l'axe ternaire sans trop entraîner le reste R de la molécule; il y a presque uniquement déformation du trièdre des valences du phosphore; la fréquence n_1 varie peu de PCl^3 à $POCl^3$. La fréquence n_2 et la masse de R varient en sens inverse : cette oscillation correspond donc en gros à un mouvement d'ensemble de R par rapport aux atomes de chlore, sans trop grande déformation du trièdre des valences du phosphore. Enfin la fréquence n_3 est celle des oscillations *internes* des groupements P=O ou C—H le long de l'axe ternaire.

IV. *Conclusion.* — Naturellement nous ne donnons les indications précédentes, forcément un peu vagues, que pour permettre au lecteur de se représenter l'allure générale des oscillations symétriques d'une molécule simple; nous avons voulu montrer jusqu'à quel point on peut attribuer telle ou telle fréquence au mouvement de tel ou tel groupement dans la molécule. Mais il ne faut pas perdre de vue ce fait essentiel que l'*ensemble du spectre Raman d'une molécule caractérise la molécule considérée comme un tout*, sans qu'on puisse, rigoureusement parlant, y chercher les fréquences d'un groupe d'atomes, encore moins la fréquence d'une liaison chimique. Un exemple remarquable est celui de l'allène $CH^2=C=CH^2$ ou l'on trouve [1] la fréquence symétrique 1074 cm^{-1}, tandis que la fréquence de l'éthylène est 1620. Il n'y a pas lieu de s'en étonner : en effet, si l'on néglige la présence des atomes d'hydrogène, qui sont légers et ne sont liés aux atomes de carbone que par une simple liaison, le rapport de la fréquence symétrique du groupement linéaire C=C=C à celle du groupe C=C doit être théoriquement égal à $1/\sqrt{2}$; or $1074 : 1620 = 1/\sqrt{2}$, à 1/15 près.

RADIOACTIVITÉ. — *Effet d'absorption de rayons γ de très haute fréquence par projection de noyaux légers.* Note de Mme **Irène Curie** et M. **F. Joliot**, présentée par M. Jean Perrin.

Nous avons montré [2] : 1° que les rayons γ excités par les rayons α du polonium dans le glucinium et dans le bore correspondent certainement

---

[1] M. Bourguel et L. Piaux, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 1333.

[2] Irène Curie, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 1412; F. Joliot, *Ibid.*, p. 1415; Irène Curie et F. Joliot, *Ibid.*, **194**, 1932, p. 273.

à une énergie quantique bien supérieure à celle des rayonnements les plus pénétrants des corps radioactifs; 2° que ces rayons γ de grande énergie sont capables de projeter des protons de grande vitesse quand ils traversent une substance hydrogénée.

Nous avons pu observer ces rayons H par la méthode des trajectoires de brouillard de Wilson. Un écran de paraffine placé dans la chambre est soumis à l'action des rayons γ excités dans le glucinium (Po + Be) et l'on observe dans quelques détentes la trajectoire d'un rayon H sortant de la paraffine, le plus souvent dans la direction de la source. Certains de ces rayons sont très courts et d'autres dont le parcours est supérieur à 12^{cm} traversent complètement l'appareil. On voit aussi, rarement d'ailleurs, des rayons H issus de la vapeur d'eau de l'atmosphère de la chambre. Nous observons, en outre, des rayons β dont un champ magnétique de 1300 gauss environ, établi dans l'appareil, permet d'apprécier l'énergie; certains d'entre eux sont très peu courbés : ce sont probablement des électrons projetés par effet Compton, dont l'énergie est supérieure à 10 millions de volts; leur étude sera entreprise en employant un champ plus intense.

Poursuivant nos expériences par la méthode d'ionisation comme précédemment, nous avons vérifié que cet effet s'accompagne d'une absorption considérable du rayonnement par les noyaux d'hydrogène. Les écrans étaient constitués par des récipients de même forme contenant, à peu près sous le même volume, des masses égales de substances absorbantes diverses : paraffine, carbone en poudre, cuivre en tournure; la chambre d'ionisation était recouverte de 25^{mm} de plomb pour filtrer le rayonnement. En mesurant le courant, avec et sans écran interposé entre la source et la chambre, on obtient un coefficient d'absorption massique moyen μ/ρ dont voici les valeurs, pour une source de ThC″ ou de Po + Be :

	Cuivre.	Carbone.	Paraffine.
ThC″	0,036	0,027	0,023
Po + Be	0,023	0,035	0,07

Il ne faut pas attacher trop d'importance à la valeur absolue de ces coefficients, mais leur comparaison montre que l'absorption des rayons γ de Po + Be par les noyaux d'hydrogène est considérable, puisque la valeur de μ/ρ dans la paraffine est double de la valeur relative au carbone; on voit aussi que le carbone est plus absorbant pour le rayonnement de Po + Be que pour celui de ThC″, contrairement à ce qui se passe pour le cuivre, ce qui indique que les noyaux de carbone doivent produire un effet

d'absorption supplémentaire quoique à un degré moindre que l'hydrogène.

On peut aussi mettre en évidence l'effet du rayonnement de Po + Be sur les noyaux d'hélium : on compare le courant produit dans la chambre d'ionisation remplie de gaz hélium à la pression atmosphérique ou d'air à la pression de $10^{cm},5$ de mercure, conditions dans lesquelles la masse du gaz et le nombre d'électrons dans la chambre sont les mêmes. Les rayons γ pénétrants du Th C″ produisent un courant peu différent dans l'hélium et dans l'air (un peu plus fort dans He, l'énergie dépensée pour la production d'une paire d'ions étant un peu plus faible dans ce gaz), tandis que le courant produit par les rayons γ de Po + Be est 4,6 fois plus fort quand on remplace l'air à pression réduite par l'hélium. Pour les rayons γ de Po + Be, le courant est 8 fois plus fort dans l'hélium que dans l'air. Cette augmentation considérable doit tenir à la production dans la chambre de rayons α de faible parcours, noyaux d'hélium projetés par les rayons γ de Po + Be ou Po + bore.

L'ensemble de ces expériences montre que le phénomène de projection des noyaux d'atomes par les rayons γ de grande énergie est probablement un phénomène général.

Dans le cas des substances hydrogénées, nous avons pu établir une certaine analogie entre l'émission du rayonnement H et celle des électrons projetés par effet Compton : les rayons H produits par les rayons γ de Po + Be peuvent atteindre un parcours de 26 à 30^{cm} d'air vers l'avant, dans la direction du faisceau incident ; le parcours mesuré à 45° environ de cette direction n'est plus que de 19^{cm} ; vers l'arrière, à 135° environ de la direction du faisceau on n'a pas pu observer de rayons H.

Toutefois, si l'on essaye d'appliquer au phénomène de projection des noyaux, les formules qui permettent de calculer l'absorption par diffusion, on arrive à des résultats incompatibles avec les faits expérimentaux.

En effet, d'après le parcours maximum des rayons H projetés par les rayons γ de Po + Be, l'énergie quantique devrait être de l'ordre de 50.10^6 eV. En appliquant la formule de Klein Nishina au coefficient d'absorption par électron pour ce quantum, on trouve $\sigma_e = 0,144 \times 10^{-25}$, pour la diffusion sur un proton, on trouve $\sigma_p = 2,04 \times 10^{-31}$. L'absorption par diffusion sur un noyau d'hydrogène serait donc 10^5 fois plus faible que sur un électron ; ce serait un phénomène négligeable dans l'absorption globale. Or, il résulte de nos expériences, qu'un proton absorbe autant que quatre électrons environ.

Il y a donc lieu de croire que l'effet d'absorption supplémentaire des

rayons γ pénétrants par projection des noyaux atomiques, correspond à un nouveau mode d'interaction du rayonnement et de la matière.

En définitive l'absorption A_μ par un atome de nombre atomique Z résulte de trois phénomènes distincts : 1° l'effet photoélectrique, A_τ, négligeable dans le domaine des très hautes fréquences; 2° la diffusion sur les électrons par l'effet Compton, $Z\sigma_e$; 3° l'absorption correspondant à la projection des noyaux d'atomes, que nous appellerons J et dont l'importance croît quand Z diminue. Il est probable qu'il faut encore ajouter un terme K, augmentant avec la valeur de Z, relatif au phénomène de diffusion nucléaire observé dans divers laboratoires sur les rayons γ du ThC″.

On aurait

$$A_\mu = A_\tau + \sigma_e Z + J + K.$$

On voit donc que pour les énergies quantiques élevées, la prévision des longueurs d'ondes au moyen du coefficient d'absorption est probablement tout à fait défectueuse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur cinq nouveaux indicateurs d'oxydo-réduction.* Note (1) de M. **Morice Letort**, présentée par M. Georges Urbain.

La détermination des potentiels d'oxydo-réduction de colorants facilement réversibles, dont la forme réduite est incolore, permet leur emploi comme indicateurs d'oxydo-réduction. Soit Red la forme réduite et Ox la forme oxydée d'un colorant; si elles sont en équilibre avec nH^2, une électrode inerte baignant dans une solution de ce colorant est portée à un potentiel E_H tel que

$$E_H = E'_0 - \frac{1}{0,4343}\frac{RT}{2nF}\log\frac{[\mathrm{Red}]}{[\mathrm{Ox}]},$$

où R est la constante des gaz, T la température absolue, F le Faraday, [Red] et [Ox] les activités de Red et de Ox. E'_0 est le potentiel normal d'oxydo-réduction au pH considéré. L'équation est celle courbe d'une en S dont le point d'inflexion correspond à [Red] = [Ox], soit $E_H = E'_0$.

Nous avons déterminé les courbes $E'_0 = f(\mathrm{pH})$ à $20 \pm 2°$ C. des cinq oxazines suivantes, qui peuvent servir d'indicateurs :

(1) Séance du 15 février 1932.

Numéro du Colour Index.	Nom vulgaire.	Limite des pH étudiés.
914.	Bleu Nil 2B (Grübler)	3,85 à 7,80

$(C^2H^5)^2N$ —N= —O= Cl NH—CH^2—C^6H^5

876.	Bleu Capri (Grübler)	3,85 à 8,50

CH^3 $(CH^3)^2N$ —N= —O= Cl $N(CH^3)^2$

911.	Bleu de méthylène nouveau (Grübler).....	3,85 à 8,50

$(CH^3)^2N$ —N= —O= Cl $N(CH^3)^2$

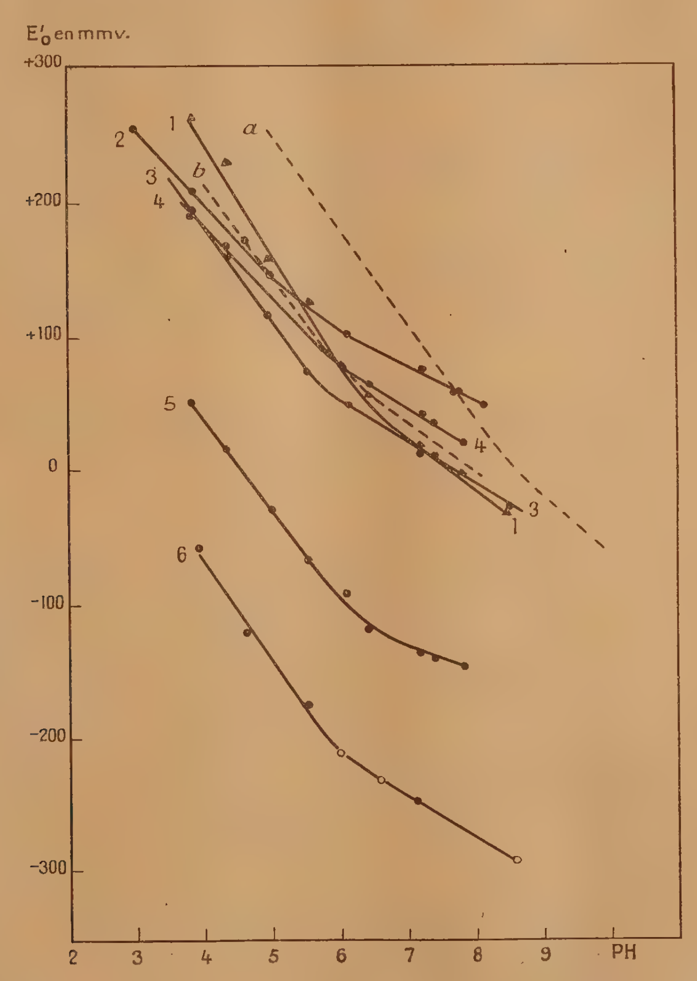
910.	Bleu solide pour coton (Grübler).........	2,95 à 8,10

$(CH^3)^2N$ —N= —O= CL NH $N(CH^3)^2$

913.	Muscarine DH (I. G.)	3,85 à 7,80

OH $(CH^3)^2N$ —N= —O— Cl

Nous avons utilisé la technique classique de Clark, avec des tampons 1/10 M, et comme réducteurs le $TiCl^3$ et le $S^2O^4Na^2$ à pH = 8,50. Les pH sont mesurés à l'électrode de H^2 à ± 0,05.



1, bleu Capri; 2, bleu solide pour coton; 3, nouveau bleu de méthylène; 4, muscarine DH; 5, bleu Nil 2B; 6, phénossfranine (les points marqués par *o* sont donnés par Wurmser et Geloso). *a*, limite inférieure des indophénols; *b*, bleu crésyle.

Parfois la retombée de la courbe se dessine mal. Pour éviter cet inconvénient nous avons effectué tous les titrages en présence de phénosafranine,

dont le potentiel d'oxydo-réduction est très inférieur à celui des colorants étudiés. On a alors des courbes régulières, suivies d'un second plateau propre à la phénosafranine. De plus on vérifie ainsi que le pH en fin de titrage, en observant le point d'inflexion de la phénosafranine et en se reportant à sa courbe $E'_0 = f(\text{pH})$. A cet effet nous avons prolongé la courbe de cet indicateur donnée par Wurmser et Geloso entre pH = 6 et pH = 9.

Les résultats obtenus, rapportés à l'électrode normale d'hydrogène, sont donnés dans le diagramme ci-dessus. Ils sont reproductibles à 5 mmv. près.

Les courbes du nouveau bleu de méthylène et du bleu Nil 2B sont voisines de courbes déjà connues (RAPKINE, STRUYK et WURMSER, *J. Ch. Phys.*, 26, p. 346). Par contre celle des trois autres colorants forment un faisceau qui s'inscrit dans la zone inexplorée comprise entre les indophénols et le bleu de crésyle.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibres entre l'eau, le chlorure de potassium et le chlorure de sodium depuis* — 23° *jusqu'à* + 190°. Note de MM. **E. CORNEC** et **H. KROMBACH**, présentée par M. G. Urbain.

On trouve, dans des manuels et des articles de revue, un diagramme qui représente les équilibres entre l'eau, le chlorure de potassium et le chlorure de sodium de 10° à 100°. Ce diagramme, qui sert à étudier la fabrication industrielle du chlorure de potassium à partir de la sylvinite, est établi à l'aide des mesures de Precht et Wittjen (1); chaque isotherme est représentée arbitrairement par deux droites. D'assez nombreuses mesures, en général isolées, ont été faites depuis 1881; il est difficile de les concilier entre elles et avec celles de Precht et Wittjen. Au-dessous de 0° les mesures sont très rares; au-dessus de 100° on a, pour les solutions saturées des deux chlorures, les mesures d'Etard (2) et celles, toutes récentes, de Froehlich (3); les unes et les autres sont nombreuses mais grossières.

Nous avons repris entièrement l'étude du système pour tout l'intervalle de température accessible sous la pression atmosphérique : de l'eutectique ternaire, — 23°, jusqu'au point d'ébullition de la solution saturée des deux sels, + 112°. Nous avons poursuivi l'étude jusqu'à + 190°.

(1) PRECHT et WITTJEN, *Berichte*, 14, 1881, p. 1669.

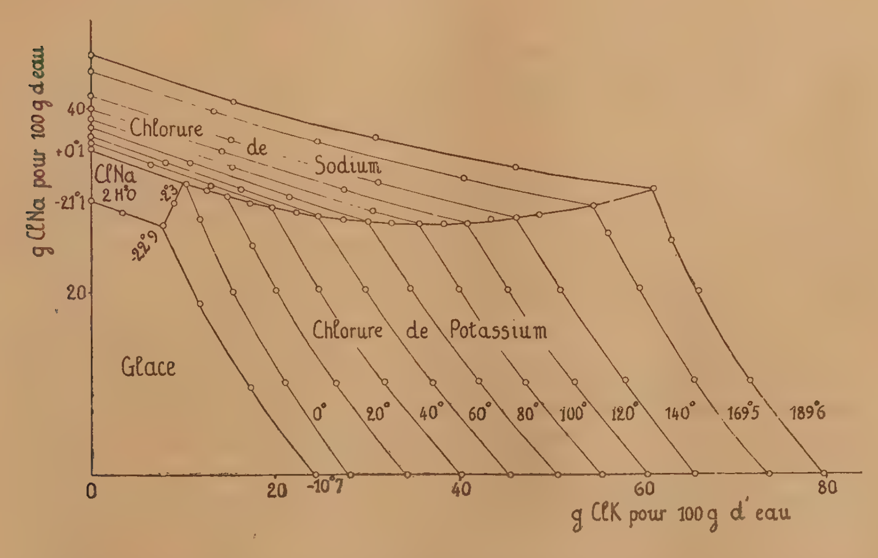
(2) ÉTARD, *Ann. Chim. et Phys.*, 7e série, 3, 1894, p. 275.

(3) FROEHLICH, *Mitteilungen der Kali-Forschungsanstalt*, n° 68, 1929, p. 51.

Pour ces dernières mesures nous avons opéré de la manière suivante : L'eau est placée dans un petit récipient en verre, au col duquel on suspend librement un panier cylindrique, en toile de platine, chargé de comprimés de ClNa et de ClK. On renverse sur ce premier récipient un filtre en verre poreux, puis un second récipient. Les trois appareils, en verre d'Iéna, maintenus par un cylindre métallique ajouré, sont glissés dans un petit autoclave en acier inoxydable (dimensions intérieures $d=4^{cm}, h=16^{cm},5$). L'autoclave, plongé dans un bain d'huile à température constante ($\pm 0°,2$) est balancé automatiquement autour d'un axe horizontal ; le panier chargé de comprimés se balance également et agite la solution. Au bout de quelques heures on renverse brusquement l'autoclave, la solution saturée traverse le filtre et s'écoule dans le second récipient. On laisse refroidir très lentement.

La figure ci-dessous, où l'on a porté suivant les axes, les concentrations des solutions saturées en grammes pour 100^g d'eau, résume les résultats obtenus. Quatre domaines correspondent respectivement au chlorure de potassium, au chlorure de sodium anhydre, au chlorure de sodium hydraté et à la glace. On sait que les deux chlorures donnent des cristaux mixtes par fusion ; ils ne se forment pas en présence de solutions au-dessous de 190°.

Le point de transition entre le chlorure de sodium et sa forme hydratée ($+0°,1$) est peu abaissé par le chlorure de potassium ($-2°,3$); il en est de même du point d'eutexie qui passe de $-21°,1$ à $-22°,9$.



On remarquera que la ligne représentant les solutions saturées des deux chlorures anhydres présente un minimum pour la teneur en chlorure de sodium à 105° environ, donc au-dessous de la température d'ébullition.

Compositions, en grammes pour 100g *d'eau, des solutions saturées des deux chlorures.*

t°....	−22°,9.	−11°,9.	−2°,3.	0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	50°.	60°.	70°.
ClK...	7,8	9,0	9,9	10,3	12,5	14,8	17,2	19,6	22,2	24,6	27,3
ClNa...	27,3	29,7	32,0	31,8	31,1	30,4	29,7	29,3	28,7	28,4	28,0

t°....	80°.	90°.	100°.	110°.	120°.	130°.	140°.	149°.	169°,5.	189°,6.
ClK...	30,0	32,5	35,3	38,2	40,8	43,3	46,1	48,6	54,5	61,1
ClNa...	27,7	27,6	27,5	27,5	27,5	28,0	28,2	28,5	29,5	31,4

Par refroidissement, une solution saturée des deux sels à une température inférieure à 105° abandonne uniquement du chlorure de potassium; c'est là la base de la séparation industrielle des deux chlorures. Au contraire, lorsque la température de saturation est supérieure à 105° il y a d'abord dépôt simultané des deux chlorures. Si le refroidissement a lieu sans évaporation et avec agitation, le chlorure de sodium, qui cristallise d'abord, commence à se redissoudre à partir de 105°. Même en partant de la solution saturée des deux sels à 190° la redissolution complète du chlorure de sodium serait possible, mais il faudrait descendre à + 5°.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude ébullioscopique des équilibres moléculaires de la pyrocatéchine dans les solutions de chlorure de calcium et de chlorure de baryum.* Note de Mlle **O. Hun**, présentée par M. G. Urbain.

Afin de compléter les recherches relatives aux équilibres moléculaires des polyphénols dissous dans l'eau ou les solutions salines aqueuses faites par M. Bourion et ses collaborateurs, j'ai étudié, par voie ébullioscopique, le comportement de la pyrocatéchine dans les solution de Cl^2Ca et de Cl^2Ba.

Avec ces deux sels, les expériences ont été effectuées pour les séries 0.25 M et 0,6125 M. Le milieu est constitué par une solution que caractérise un rapport constant chlorure-eau; et la concentration en pyrocatéchine varie de 0 à 2,225 M pour 1l du mélange ternaire.

Ces milieux possèdent une constante ébullioscopique donnée k. J'ai pris les valeurs de k déterminées par MM. Bourion et Rouyer (1) par la méthode d'encadrement et des premiers passages par 0.

(1) F. Bourion et E. Rouyer, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 1081, et **190**, 1930, p. 303.

La constante relative à l'équilibre

$$(C^6H^6O^2)^n \rightleftharpoons nC^6H^6O^2$$

est donné par

$$K_n = \frac{c^n}{c'} = \frac{nC^{n-1}(n \times 110\,\Delta e - ak)^n}{(n-1)^{n-1}a^{n-1}(nak - n \times 110\,\Delta e)},$$

où Δe est l'élévation ébullioscopique, C la concentration totale exprimée en molécules simples, c la concentration des molécules simples et c' celle des molécules associées.

On trouvera dans le tableau suivant les valeurs concernant le chlorure de calcium :

	Cl^2Ca.0,25 M ($k = 6,29$).					Cl^2Ca.0,6125 M ($k = 7,41$).				
Concentrations.	K_2.	K_3.		K_4.		K_2.	K_3.		K_4.	
0,500...	1,272	1,146		–		0,483	0,420		–	
0,625...	1,031	1,123		–		0,490	0,610		–	
0,750...	0,821	1,193		–		0,482	0,735		–	
0,875...	–	1,369		–		0,456	0,837		–	
1,000...	–	1,282		–		–	0,799		–	
1,125...	–	1,378		–		–	0,767		–	
1,250...	–	1,299	1,340	–		–	0,787	0,788	–	
1,375...	–	1,395		–		–	0,784		–	
1,500...	–	1,320		–		–	0,819		–	
1,625...	–	1,225		2,231		–	0,814		–	
1,750...	–	1,196		2,341		–	0,746		–	
1,875...	–	1,192		2,485		–	0,647		1,357	
2,000...	–	1,087		2,424		–	–		1,327	
2,125...	–	–		2,403	2,386	–	–		1,365	1,337
2,250...	–	–		2,350		–	0,917		1,327	
2,375...	–	0,869		2,310		–	–		1,293	

Les solutions de Cl^2Ba donnent des résultats analogues, indiquant cependant une association légèrement plus accentuée.

Les constantes obtenues pour les équilibres moléculaires de la pyrocatéchine dans les solutions de ces deux derniers chlorures, témoignent d'une condensation plus prononcée que celle indiquée dans l'eau par M. Rouyer (¹) et du même ordre que celle déjà constatée dans les solutions de chlorure de potassium et de sodium (²); toutefois, les constantes relatives aux solutions de chlorure de lithium (³) sont notoirement plus faibles que dans les autres milieux étudiés.

(¹) E. Rouyer, *Thèse*, Nancy, mars 1928.
(²) F. Bourion et Mlle O. Hun, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 871.
(³) F. Bourion et Mlle O. Hun, *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1233.

		0,5 M.			0,25 M.		1,225 M.			0,6125 M.	
	Eau.	Cl K.	Cl Na.	Cl Li.	Cl^2 Ca.	Cl^2 Ba.	Cl K.	Cl Na.	Cl Li.	Cl^2 Ca.	Cl^2 Ba.
K_2...	1,04	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
K_3...	1,82	1,160	1,04	0,372	1,340	1,228	0,718	0,602	0,416	0,788	0,416
K_4...	–	2,01	1,69	0,645	1,367	1,967	1,075	0,918	0,651	1,367	0,651

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le pouvoir rotatoire de quelques acides aminés en fonction de l'acidité* (pH). Note de M. **E. Vellinger**, présentée par M. J. Perrin.

1. Nous avons montré avec M. F. Vlès [1] comment l'on peut calculer les variations de pouvoir rotatoire des corps actifs, dissociables en fonction du pH. Ce calcul s'applique aussi bien aux acides aux bases qu'aux ampholytes. Il consiste à poser que la rotation de la solution est égale à la somme des rotations des ions et de la molécule indissociée intervenant dans l'équilibre électrolytique. Nous avons donné ailleurs quelques exemples avec l'acide tartrique, l'acide malique, la pylocarbine, la glucosamine etc. [2]. Ce mode de calcul a été appliqué ensuite par Mlle Liquier aux variations du pouvoir rotatoire de l'asparagine.

Nous indiquons dans la figure ci-contre le pouvoir rotatoire de trois acides aminés en fonction du pH pour $\lambda = 578$. Les courbes correspondant aux acides glutaminiques et aspartiques ont été calculées par la formule suivante :

$$[\alpha]_l = \frac{[\alpha]_{a-}}{1 + \frac{H}{K^1} + \frac{K^2}{H} + \frac{H^2}{K^1 K'_B}} + \frac{[\alpha]_{a--}}{1 + \frac{H}{K^2} + \frac{H^2}{K^1 K^2} + \frac{H^3}{K^1 K^2 K'_B}}$$
$$+ \frac{[\alpha]^{c+}}{1 + \frac{K'_B}{H} + \frac{K^1 K'_B}{H^2} \frac{K^1 K^2 K'_B}{H^3}} + \frac{[\alpha]_r}{1 + \frac{H}{K'_B} + \frac{K^1}{H} + \frac{K^1 K^2}{H^2}}.$$

La courbe correspondant à la leucine a été calculée avec la formule des ampholithes monoacides [2]. Le tableau I donne les constantes caractéristiques de quatre acides. Il est facile de voir la répercussion des constantes de dissociation de ces acides sur la forme des courbes de pouvoir rotatoire.

---

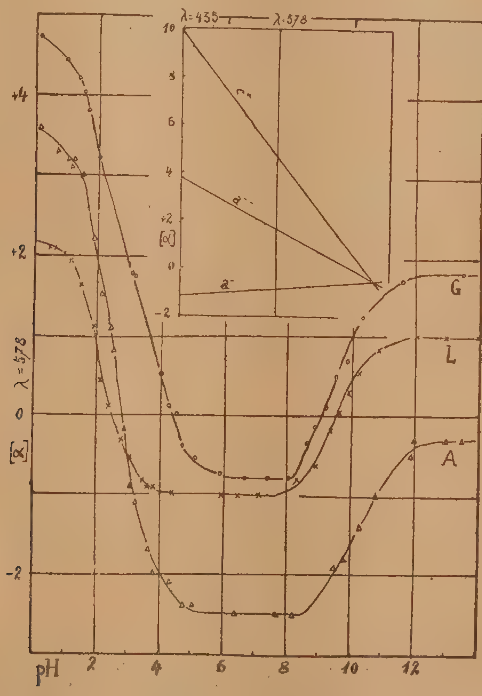
(1) Vlès et Vellinger, *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 742; *Bull. Soc. chim.*, **37**, 1925, p. 841; *Arch. phys. biol.*, 5, 1926, p. 21.

(2) E. Vellinger, *Comptes rendus*, **182**, 1926, p. 1625; *Arch. phys. biol.*, 5, 1926, p. 37; *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 94.

Tableau I.

[α] pour λ = 578.

	Anion a^{--}.	Anion a^{-}.	Cation c^{+}.	Résidu r.	K_1.	K_2.	K'_B.
Ac. glutominique.	+1,75	−0,80	+4,75	+1,90	$10^{-4,0}$	$10^{-9,5}$	$10^{-2,0}$
Ac. aspartique ...	−0,30	−2,50	+3,60	−0,64	$10^{-3,5}$	$10^{-10,4}$	$10^{-2,2}$
l–Leucine........	»	+1,0	+2,08	−1,0	$10^{-9,6}$	»	$10^{-2,1}$
d–Alanine........	»	+0,24	+0,70	+0,05	$10^{-9,7}$	»	$10^{-2,2}$



Le pouvoir rotatoire de l'acide glutaminique (G), de la leucine (L) et de l'acide aspartique (A) en fonction de pH. Figure du centre : application du schéma de Darmois à l'anion monovalent (a^-), l'anion divalent (a^{--}) et au cation (C^+) de l'acide glutaminique.

[α] est calculé en comptant la concentration en molécules-grammes par litre et l'épaisseur en décimètres.

II. J'ai montré qu'il est possible d'appliquer le schéma de Darmois à la dispersion dans le spectre visible du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique

en fonction de pH, quoiqu'il y ait en solution plus de deux constituants (1). Nous avons admis pour expliquer cette particularité que deux des constituants, anion divalent et anion monovalent, ont une structure très voisine. Un problème semblable se pose dans le cas des acides aminés étudiés dans cette Note.

Si l'on trace le schéma de Darmois pour les divers ions intervenant dans l'équilibre électrolytique, on constate que dans le cas de l'acide glutaminique les droites convergent vers un seul point avec une précision remarquable (voir la petite figure du centre. La droite correspondant à la molécule indissociée n'est pas représentée. Elle est voisine et se confond presque avec la droite médiane correspondant à l'anion divalent). Tout se passe, par conséquent, comme s'il n'y avait que deux formes fondamentales dont l'une correspondrait à la structure du cation et l'autre à la structure de l'anion monovalent. Il est bien évident que cette interprétation ne correspond pas à la réalité. Il faut remarquer que le schéma ne s'applique pas à la dispersion de l'acide aspartique, de la leucine et de l'alanine. Pour les deux acides bibasiques la dispersion de la molécule indissociée est très voisine de l'anion divalent. Ces deux droites sont comprises entre les droites correspondant au cation et à l'anion monodissocié. Pour les acides simples, comme la leucine, la dispersion de l'anion est comprise entre la dispersion du cation et celle de la molécule indissociée.

TABLEAU II.

Dispersion $[\alpha]_{\lambda=435} - [\alpha]_{\lambda=578}$.

	Anion a^{-}.	Anion a^{--}.	Résidu r.	Cation c^{+}.
Acide glutaminique..........	−0,45	+2,05	+2,20	+4,75
Acide aspartique...........	−2,30	−0,30	−0,86	+3,30
Leucine....................	+1,50	»	−0,60	+2,80

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation des borures mixtes de thorium et de cérium.* Note (3) de M. LUCIEN ANDRIEUX, présentée par M. G. Urbain.

J'ai fait connaître (2) comment on peut obtenir par électrolyse, d'une part le borure de thorium ThB^6, d'autre part le borure de cérium CeB^6.

---

(1) VELLINGER, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 741; 184, 1927, p. 1010.

(2) Séance du 21 décembre 1931.

(3) *Annales de Chimie*, 12, 1929, p. 423-507.

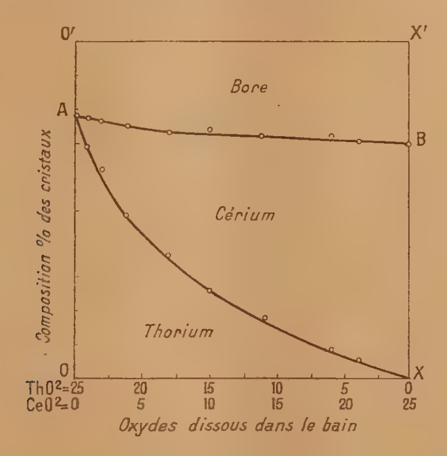
Ces deux composés ont non seulement des formules analogues, mais aussi, comme l'ont montré les recherches de Georges Allard (1), ils cristallisent dans le système cubique. Cette double propriété laisse à penser qu'ils peuvent syncristalliser en toutes proportions.

J'ai obtenu en effet les borures mixtes de thorium et de cérium en électrolysant, dans des bains de borate et fluorure de magnésium fondus, des mélanges d'oxyde de thorium et d'oxyde de cérium.

Conditions des expériences :

Cathode : Creuset de charbon, 49^{mm} diamètre intérieur × 49^{mm} profondeur.
Anode : Baguette de charbon, diamètre 20^{mm}.
Bain de fusion : $B^2O^3(105^g) + MgO(40^g) + MgF^2(70^g)$.
Température : 1150°. — *Tension moyenne :* 8 volts. — *Intensité :* 25 amp.
Durée : 2 heures.

Les résultats sont représentés sur le graphique.



Somme toute, les teneurs des cristaux en thorium ou en cérium sont d'autant plus grandes que le bain contient lui-même une plus forte proportion d'oxyde correspondant. Les produits obtenus ne sont d'ailleurs pas des mélanges de cristaux différents, les uns rouges, de borure de thorium, les autres violets, de borure de cérium : ce sont, comme on peut le vérifier au microscope, des cristaux homogènes, d'aspect cubique, dont la coloration est intermédiaire entre celle du borure de thorium et celle du borure de

(1) G. Allard, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 108.

cérium; ils sont d'autant plus rouges que leur teneur en thorium est plus grande. L'analyse révèle en outre que ce sont des borures mixtes dans lesquels le thorium et le cérium se remplacent isomorphiquement; autrement dit, ce sont des solutions solides.

Dans cette série d'expériences, la composition du produit est donc, en quelque sorte, fonction de la composition du bain. On peut représenter commodément les résultats précédents par le diagramme ci-dessus.

Il est à remarquer que la courbe AB, représentative des teneurs en bore, comptées à partir de l'axe O'X' est, ici, sensiblement une droite, tandis que la courbe AX, représentative des teneurs en thorium comptées à partir de l'axe OX, s'incurve rapidement dès que le bain contient de petites quantités d'oxyde de cérium. Cette dernière particularité s'explique par le fait que l'oxyde de cérium est plus facile à réduire que l'oxyde de thorium, sa chaleur de formation (232^{c},9) étant beaucoup plus faible que celle de l'oxyde de thorium (330^{c}). Toutefois, même lorsque le bain contient de notables proportions d'oxyde de cérium, les cristaux contiennent encore beaucoup de borure de thorium.

Dans ces expériences il n'y a donc pas électrolyse fractionnée suivant l'ordre croissant des chaleurs de formation, et par suite, des tensions de décomposition des divers constituants du bain. On est conduit au contraire à admettre que la formation des borures mixtes de thorium et de cérium résulte : 1° de la séparation de magnésium, à la cathode, par réaction primaire, et 2° de la mise en liberté par réduction, de bore, de cérium et de thorium qui se combinent entre eux. C'est là un exemple caractéristique de l'utilisation des réactions secondaires en électrolyse ignée comme méthode de synthèse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation du bromure et de l'iodure d'allyle β-chlorés*. Note de MM. **L. Bert** et **E. Andor**.

On n'a indiqué jusqu'ici que des modes de formation du bromure et de l'iodure d'allyle β-chlorés :

$$CH^2Br-CH=CHCl \quad (^1),$$
$$CH^2I-CH=CHCl \quad (^2).$$

(1) V. Braun, Kuhn et Weismantel, *Liebigs Ann.*, **449**, 1926, p. 259-260.

(2) Van Romburgh, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **1**, 1882, p. 234-236.

Le procédé d'obtention nouveau que nous allons faire connaître constitue au contraire, à tous points de vue, une véritable méthode de préparation de ces deux composés.

Il consiste à scinder par HBr on HI, suivant le cas, l'oxyde mixte de phényle et de β-chlorallyle obtenu par l'un de nous ([1]), avec un rendement de 75 pour 100, en condensant le dichloro-1.3-propène avec le phénate de sodium :

$$C^6H^5 - O - CH^2 - CH = CHCl + HX = C^6H^5OH + CH^2X - CH = CHCl.$$

Pour effectuer ces réactions, on dissout 1^{mol} d'oxyde mixte de phényle et de β-chlorallyle dans un égal volume d'acide acétique cristallisable et l'on fait arriver dans le mélange, à la température ambiante, la quantité théorique de gaz bromhydrique ou iodhydrique, sans chercher à s'opposer à l'échauffement qui ne tarde pas à se manifester.

L'isolement du produit attendu se réalise en mettant à profit la différence entre son point d'ébullition (130° pour $CH^2Br - CH = CHCl$ et 58° sous 19^{mm} pour $CH^2I - CH = CHCl$) et ceux du solvant (118°), du phénol engendré (181°) et de la petite quantité de matière première inaltérée (120° sous 20^{mm}).

On parfait la purification du produit par un lavage avec de la lessive de soude diluée, pour le priver des traces d'acide acétique ou de phénol qu'il est susceptible de contenir. Une rectification à la pression ordinaire pour le bromure, sous pression réduite pour l'iodure, fournit en définitive le produit à l'état de pureté.

Le rendement calculé sur l'oxyde mixte de phényle et de β-chlorallyle mis en œuvre est voisin de 70 pour 100; il atteint 50 pour 100 environ par rapport au dichloro-1.3-propène, matière première initiale.

Les données suivantes, tant physiques que chimiques, complètent les indications très sommaires publiées par les auteurs précités :

Bromure d'allyle β-chloré : $CH^2Br - CH = CHCl$. — Liquide incolore, violemment lacrymogène, caustique, à odeur éthérée analogue à celles du chloroforme et du dichloro-1.3-propène lorsqu'elle est perçue sur des traces de produit, pénétrante et piquante dans le cas contraire, bouillant à 130° sous la pression normale :

$$d_4^0 = 1,684; \qquad d_4^{9,5} = 1,670; \qquad n_D^{9,5} = 1,5255,$$

([1]) L. Bert, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1565.

d'où

R. M. trouvée 28,53, calculée 28,22.

Analyse. — Subst., $0^g,1900$; AgCl + AgBr, trouvé $0^g,4035$, calculé pour C^3H^4ClBr $0^g,4048$.

Iodure d'allyle β-chloré : $CH^2I - CH = CHCl$. — Liquide jaune pâle, lacrymogène, caustique, à odeur alliacée, bouillant sans décomposition à 58° sous 19^{mm}, et à 162° sous la pression normale en se décomposant légèrement :

$$d_4^0 = 2,045; \quad d_4^{9,5} = 2,029; \quad n_D^{9,5} = 1,5993;$$

d'où

R. M. trouvée 34,09, calculée 33,25.

Analyse. — Subst., $0^g,2260$; AgCl + AgI, trouvé $0^g,4200$, calculé pour C^3H^4ClI $0^g,4222$.

Le bromure et l'iodure d'allyle β-chlorés réagissent sur le bromure de phénylmagnésium et sur le phénol sodé exactement comme le dichloro-1.3-propène en donnant respectivement :

$C^6H^5 - CH^2 - CH = CHCl$ (1) et $C^6H^5\text{-O-}CH^2 - CH = CHCl$ (2).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Études sur l'inversion du sucre.* Note (3) de M. **Er. Toporescu**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les conclusions qui se dégagent des recherches sur la vitesse d'inversion du sucre sont multiples (4). On a admis, en général, que le phénomène de l'inversion du sucre en présence d'un acide était due à une action spécifique des ions hydrogène. Cette hypothèse ne concorde pas avec les résultats des expériences, car on n'a trouvé aucune proportionnalité entre la quantité des ions d'hydrogène et la vitesse de la réaction (5).

---

(1) L. Bert, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1504.

(2) L. Bert, *loc. cit.*

(3) Séance du 15 février 1932.

(4) E. Cohen, *Zeit. physik. Chem.*, 375, 1901, p. 69; C. Kullgren, *Zeit. physik. Chem.*, 41, 1902, p. 407; Lindet, *Bull. Soc. chim.*, 31, 1904, p. 474; Rosanoff et H. Potter, *Am. Chem. Soc.*, 35, 1913, p. 248; H. Collin et A. Chaudun, *Journ. Chem. phys.*, 23, 1926, p. 808; A. Hantzch et A. Weissgerber, *Zeit. physik. Chem.*, 125, 1927, p. 251.

(5) Acree et J. Johnson, *Am. Chem. Journ.*, 38, 1907, p. 38; H. Collin et A. Chaudun, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 186; H. Duboux et R. Mermoud, *Helv. Chim. Acta*, 11, 1928, p. 583,

Le phénomène se complique quand on cherche à voir comment varie la vitesse d'inversion dans le cas sucre-eau-acide chlorhydrique-chlorure alcalin [1].

A la suite de nombreuses expériences sur la même question, j'ai été amené à penser que le phénomène d'inversion n'était pas dû aux ions hydrogène, mais aux molécules dépolymérisées de l'eau [2].

La dépolymérisation de l'eau peut être obtenue soit par l'action de la chaleur, soit par la dissolution de différentes substances, parmi lesquelles les acides sont les plus actifs. (Voir les constantes diélectriques des différentes dissolutions, qui sont en relation directe avec la structure intime du dissolvant.)

Pour démontrer que l'eau dépolymérisée par la présence de l'acide chlorhydrique est la cause de l'inversion du sucre, j'ai fait une série d'expériences consistant à ajouter à la dissolution de sucre et d'acide une substance qui ait une action contraire à celle de l'acide, c'est-à-dire une substance qui polymérise l'eau.

La substance qui remplit le mieux cette condition est l'urée.

En déterminant la vitesse de réaction pour les mélanges sucre-eau-acide chlorydrique-urée à 25°, on trouve que, pour une concentration de 60 pour 100 en urée, la vitesse de l'inversion est réduite à peu près à zéro.

Dans le tableau suivant, α représente l'angle de rotation de la solution examinée, à la température de 22° dans un tube de 20^{cm} de longueur, en employant comme source lumineuse la raie jaune de l'arc au mercure.

Les solutions étudiées ont les compositions suivantes :

I. (10^g sucre dans 100^{cm^3} de dissolution) + 25^{cm^3} HCl normal.
II. (10^g sucre, 75^g urée dans 100^{cm^3}) + 25^{cm^3} HCl normal.
III. (10^g sucre, 7,3075 NaCl dans 100^{cm^3}) + 25^{cm^3} HCl normal.

I.		II.		III.	
t (en minutes).	α.	*t* (en minutes).	α.	*t* (en minutes).	α.
8	10,95	50	11,12	27	10,20
141	8,00	376	10,85	105	7,43
334	4,79	1440	9,50	215	4,70
499	2,75	1848	9,10	350	2,32
1037	— 0,85				
1430	— 1,96				

(1) H. Euler, *Zeit. phys. Chem.*, 32, 1900, p. 348; C. Kaulz et A. Robinson, *Ann. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 1022.

(2) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, 1, p. 170.

Cette explication du phénomène d'inversion est en concordance avec ce que l'on observe dans le cas de la dissolution sucre-eau-acide chlorhydrique-chlorure alcalin; parce que la vitesse de l'inversion est augmentée, et dans ce cas la dépolymérisation de l'eau est accrue par la présence du chlorure. Il est probable que l'action du chlorure alcalin sur l'eau s'ajoute à celle de l'acide chlorhydrique, comme le font les constantes diélectriques d'après la relation donnée par Drude.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Parallélisme entre la couleur et la réactivité d'un groupe chromophore.* Note [1] de Mme **Ramart-Lucas** présentée par M. G. Urbain.

Le comportement chimique d'une substance dépend non seulement des atomes qui la composent et de leur mode de liaison mais aussi de cette forme et de cette influence réciproque. Par suite l'étude, quantitative si possible, de toute propriété qui dépend de ces mêmes facteurs, peut amener de grands progrès dans la connaissance et l'explication des réactions chimiques.

Or précisément l'absorption de la lumière, en dépendance étroite avec les atomes et leur mode de liaison, est de plus très sensible à l'influence mutuelle des chromophores. Nous devons donc penser qu'il existe une relation entre la couleur et la réactivité. Bien que l'existence d'une telle relation ait été admise par différenis auteurs, on ne peut signaler qu'un nombre restreint de travaux ayant eu pour objet la recherche de cette relation. Et, en fait, sauf en ce qui concerne les relations entre la stabilité comparée des isomères transformables l'un dans l'autre et leur spectre d'absorption [2], les règles proposées reliant les caractères chimiques des molécules et leur absorption dans l'ultraviolet ne se sont pas trouvées vérifiées.

2. J'observerai d'abord que tous les carbures saturés cycliques ou acycliques sont transparents dans le visible et l'ultraviolet moyen jusqu'au delà de 1900 Å, et je définirai ainsi : 1° un groupe transparent; 2° un groupe chromophore :

---

(1) Séance du 15 février 1932.

(2) Mme Ramart-Lucas, *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 1301; Mme Ramart-Lucas et M. Salmon-Legagneur, *Ibid.*, p. 1848; Mme Ramart-Lucas et M. Anagnostopoulos, *Ibid.*, p, 1626; Mme Ramart-Lucas et Mlle Amagat, *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 636.

1° Soit un groupe T tel que si on l'introduit dans un carbure saturé la molécule est transparente, l'expérience montre qu'il en est ainsi pour tout autre carbure saturé (tels sont : CH^3, CH^2, CH, OH, ...).

2° Soit maintenant un groupe A tel que si on l'introduit dans un carbure saturé la molécule résultante est colorée. L'expérience montre qu'il en est alors ainsi pour tout autre carbure saturé : ce que j'exprimerai en disant que le groupe A est absorbant ou *chromophore* (tels sont : C = O, COOH, CONH, NH^2, ...).

3. On pouvait s'attendre à ce qu'un groupe chromophore donné ait une couleur définie, la même dans tous les carbures saturés où on l'introduit. Il n'en est pas ainsi : on le comprend si l'on songe que ce chromophore ne peut exister isolément et que par suite son état interne (donc les périodes de vibration qui définissent la couleur) ne dépend pas seulement de l'enchaînement des atomes qui le constituent, mais aussi des actions qui sont exercées sur le chromophore par l'atome ou les atomes auxquels il est fixé (atomes influencés d'ailleurs eux-mêmes par ceux auxquels ils s'attachent).

On conçoit ainsi comment un même chromophore, considéré comme vibrateur, peut prendre des fréquences propres, c'est-à-dire des couleurs différentes, selon le carbure où il est engagé.

C'est ainsi que le groupe C = O n'a pas la même couleur suivant qu'il est uni à deux atomes d'hydrogène (HCHO), à un atome d'hydrogène et à un radical méthyle (CH^3.CHO) ou encore à deux groupes méthyle (CH^3.CO.CH^3).

Pourtant cette influence ne se poursuit pas très loin de proche en proche et c'est ainsi que tous les corps : A.$(CH^2)^n$.CH^3 ont sensiblement la même absorption dès que n atteint la valeur 2, et il est à prévoir qu'il en sera de même pour tous les corps de chacune des séries $A.CH\begin{matrix}\diagup (CH^2)^n.CH^3 \\ \diagdown (CH^2)^{n'}.CH^3\end{matrix}$; $CH^3.(CH^2)^n.A'.(CH^2)^{n'}.CH^3$, etc. (il faudra pourtant tenir compte de l'enroulement des molécules de la façon que je préciserai).

4. Chaque fois que la couleur due à un chromophore est la même (comme il arrive dans les séries que l'on vient de citer) c'est que l'état intérieur du chromophore est le même; dès lors la réactivité chimique doit être la même. Cela signifie même variation d'énergie pour une réaction d'un type donné (éthérification par exemple), et probablement même vitesse de réaction. Les résultats suivants concernent ce dernier caractère et vérifient cette prévision :

Par exemple les acides normaux $CH^3.(CH^2)^n$.COOH qui ont la même

absorption [1] depuis le terme pour lequel *n* est égal à deux, ont d'après Sudborough et Gittins [2] la même vitesse d'éthérification depuis l'acide butyrique jusqu'à l'acide stéarique.

De même les amines primaires $CH^3.(CH^2)^n.NH^2$ ont depuis l'éthylamine jusqu'à l'heptylamine la même vitesse de réaction avec le bromure d'allyle [3]. Or M. Grunfeld, ayant mesuré (sur mon conseil) l'absorption d'un certain nombre d'amines de cette série depuis la pentylamine jusqu'à la dodécylamine, a trouvé que tous ces composés ont une absorption identique, et a trouvé aussi qu'ils ont les mêmes vitesses de réaction avec l'éther malonique (expériences inédites).

Le parallélisme prévu entre couleur et réactivité se vérifie donc déjà dans ces premiers exemples.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Caractère général de la précipitation des sucres et des polyols par les hydroxydes des métaux lourds en milieu alcalin.* Note [4] de MM. **P. Fleury** et **J. Courtois**, présentée par M. A. Desgrez.

L'entraînement des sucres par les sels de cuivre, en milieu alcalin, ainsi que celui qu'on obtient à l'aide de l'acétate de plomb ammoniacal, sont connus de longue date. Le premier a fait l'objet d'une étude systématique par l'un de nous et P. Ambert (*Comptes rendus*, 189, 1929, p. 1282). Mais, à part quelques rares essais (par exemple G. Meillère, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 26, 1907, p. 300), on n'a pas cherché, semble-t-il, à déterminer si ce phénomène est spécifique de certains métaux et de certains sucres, ou s'il présente au contraire un caractère général.

Ce sont les résultats d'une telle étude que nous résumons dans cette Note.

1. Nous avons comparé dans des conditions aussi identiques que possible l'entraînement du glucose et du mannitol en ajoutant à leur solution divers nitrates de métaux lourds et un fort excès d'alcali (soude, baryte ou ammoniaque).

---

(1) Mme Ramart, Mlle Biquard et M. Grunfeld, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1196.

(2) *Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 210.

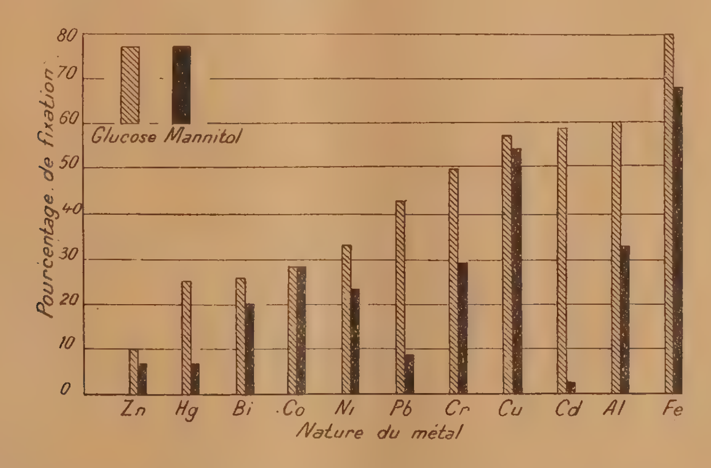
(3) Menschutkin, *D. ch. G.*, 30, 1897, p. 2775.

(4) Séance du 8 février 1932.

Mode opératoire. — On partait des solutions suivantes :

Solution de glucose ou de mannitol à 10 pour 100.........		10^{cm^3}
Solution de nitrate métallique à la concentration équimoléculaire à celle du sucre..............................		10
Solution alcaline normale.....................	q. s. p.	100

Au mélange des solutions de sucre et de nitrate refroidi dans la glace fondante, on ajoute peu à peu, en agitant, la solution alcaline. Après quelques minutes de contact en agitant, on filtre et l'on dose le glucose ou le mannitol dans le filtrat. On en déduit par différence le pourcentage du sucre retenu par le précipité. Nous avons d'ailleurs établi la légitimité de cette déduction en dosant, dans un certain nombre de cas, le sucre à la fois dans le précipité et dans le filtrat.



Nous ne retenons ici que les résultats obtenus avec la baryte. Avec la soude, le précipité obtenu d'abord se redissout le plus souvent d'une façon plus ou moins complète dans l'excès d'alcali, ce qui rend l'interprétation des résultats particulièrement délicate. Avec l'ammoniaque les résultats sont, dans l'ensemble, comparables à ceux obtenus en milieu barytique, mais, d'une façon générale, nettement moins élevés.

Les résultats obtenus avec 11 métaux et la baryte sont résumés dans le graphique ci-dessus, où les métaux ont été disposés d'après l'importance croissante de l'entraînement du glucose. A côté du trait hachuré dont la hauteur est proportionnelle à la fixation du glucose, le trait noir figure la même grandeur pour le mannitol.

Ce graphique traduit le caractère général de la fixation du glucose et du mannitol par les hydroydes des métaux lourds en milieu fortement alcalin. On observe, cependant, de grandes variations qui, pour le glucose, s'étendent de 11 pour 100 dans le cas du zinc à 78 pour 100 dans celui du fer. Pour le mannitol, la quantité fixée n'est jamais supérieure à celle du glucose et, le plus souvent, nettement inférieure. Dans les deux cas c'est le fer qui se montre le plus actif.

II. En prenant, à titre d'exemple, le cadmium et le fer, nous avons comparé leur pouvoir fixateur, en milieu barytique sur une série sucres et une série de polyols. On utilisait les solutions suivante [1] :

		cm³
Solution à 10 pour 100 de sucre ou de polyol		10
Solution de nitrate métallique (même concentration que plus haut).		20
Solution de baryte 2N (par dilution convenable de la solution saturée vers 38°-40°)		50
Eau	q. s. p.	100

Même mode opératoire que plus haut. Sucres étudiés : arabinose, fructose, glucose, saccharose, maltose, lactose, raffinose. Polyols : glycol, erythritol, dulcitol, mannitol, inositol.

1° Quel que soit le sucre utilisé, le pourcentage d'entraînement est très comparable : 75 (arabinose) à 95 (glucose) dans le cas du fer ; 68 (glucose) à 89 (raffinose) dans le cas du cadmium. Le sel ferrique donne des résultats en général, nettement supérieurs à ceux du cadmium, sauf lorsque la solubilisation du précipité ferrique est très marquée (arabinose, fructose).

2° En ce qui concerne les polyols, l'entraînement varie dans le cas du fer de 15 pour 100 (glycol) à 95 pour 100 (inositol) et dans celui du cadmium de 8 pour 100 (glycol) à 30 pour 100 (inositol), l'importance de cet entraînement semble augmenter en fonction du poids moléculaire, comme l'un de nous, avec M. P. Ambert, l'a déjà montré dans le cas du cuivre.

3° Nous avons recherché le rôle de l'anion du sel utilisé. Si la substitution, au nitrate systématiquemenr employé, du chlorure ou du sulfate ne nous a pas paru modifier sensiblement les résultats. il n'en a pas été de même pour l'acétate. Nous avons étudié comparativement, à ce point de vue, les

---

(1) Dans cette deuxième série d'expériences la quantité de nitrate métallique introduite est le double de la quantité utilisée dans la première. Cette modification a pour but de provoquer un entraînement plus considérable du glucide et de rendre plus manifestes les différences dans le comportement des glucides utilisés.

acétates et les nitrates de six métaux lourds (Pb, Cd, Cu, Fe, Ni) en milieu barytique sur le glucose et le mannitol. A une exception près (cuivre et mannitol), les chiffres obtenus avec les acétates sont supérieurs (10 à 50 pour 100) à ceux donnés par les nitrates.

Conclusions. — Ces expériences établissent le caractère de très grande généralité de la fixation des glucides et des polyols par les hydroxydes des métaux lourds en milieu fortement alcalin (soude, baryte, ammoniaque). Au point de vue des alcalis, les meilleurs entraînements sont obtenus avec la baryte, puis l'ammoniaque. Au point de vue de l'anion du sel, les acétates donnent de meilleurs résultats que les anions minéraux. Au point de vue du métal, le fer se classe en tête de la série.

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur l'acidité de l'huile de ricin.*
Note de Mlle **M.-Th. François**, présentée par M. M. Delépine.

Les procédés chimiques de neutralisation des huiles végétales qui reposent sur la formation d'un savon alcalin ou sur la combinaison des acides gras libres avec une base organique ne semblent pas susceptibles, dans le cas de l'huile de ricin, de fournir un produit rigoureusement neutre, ni exempt de traces de savon ([1]). Seules les méthodes d'ordre physique paraissent applicables pour en isoler, à l'état de pureté, les différents principes immédiats. J'ai expérimenté les procédés suivants sur des huiles du type Aéronautique (acidité inférieure à 2 exprimée *en acide oléique* pour 100):

Cristallisation fractionnée. — L'huile de ricin, soumise à l'action prolongée du froid, se présente sous l'aspect d'un magma cristallin surmonté d'un liquide visqueux. Des échantillons prélevés dans chacune des deux parties possèdent exactement la même acidité.

Ultra-filtration. — L'ultra-filtration permettait d'espérer une séparation des glycérides et des acides libres. Les pellicules spéciales pour l'huile de ricin en collodion dénitrifié D. M. S. nos 800, 1500, 3000 ([2]) ont été essayées en vain. Le filtrat, prélevé à divers moments de l'opération, avait toujours l'acidité primitive.

([1]) M.-Th. François, *Sur la neutralisation des huiles de ricin* (*Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1308-1310).

([2]) Les numéros désignent le nombre de mètres cubes d'eau qu'une membrane de 1m^2 de surface peut filtrer en 24 heures.

Entraînement par la vapeur d'eau. — Dans l'industrie le procédé Wecker rend des services incontestables et permet de transformer des huiles d'acidité élevée en huiles répondant aux exigences du cahier des charges de l'Aéronautique militaire; mais la quantité d'acide libre paraît se fixer à 1 pour 100 dans les meilleures conditions. Au laboratoire, il m'a été impossible, malgré des expériences répétées, d'abaisser d'une façon notable l'acidité des huiles soumises à l'entraînement par de la vapeur d'eau.

Dissolution fractionnée dans de l'éther de pétrole. — Le procédé de dissolution fractionnée dans de l'éther de pétrole léger indiqué par M. E. André [1] et par MM. Panjutin et Rapoport [2] a été mis en œuvre. Les cinq fractions d'égal volume ainsi séparées possédaient l'acidité de la matière première.

Action des produits absorbants. — Des essais ont été réalisés en agitant mécaniquement l'huile de ricin avec 10 pour 100 de son poids de chacun des produits suivants : terre à foulon, terre de pipe, terre d'infusoires, gel de silice, alumine calcinée, noir activé urbain, charbon animal lavé; l'acidité de l'huile, après décantation et filtration, s'est abaissée respectivement de 40, 11,7, 0, 30, 47, 11,7 et 13 pour 100. Ce résultat, bien que positif, n'est pas encore suffisant.

Devant l'échec des méthodes physiques pour la séparation rigoureuse des acides gras contenus dans l'huile de ricin, on peut penser que les glycérides neutres retiennent énergiquement les acides à la faveur des fonctions alcool secondaire qu'ils contiennent.

Par ailleurs, il semblait utile de rechercher quel est l'état de l'acide ricinoléique formé par hydrolyse au sein de l'huile au cours de la fabrication. On sait que, sous l'influence de certains facteurs, [longue période de repos [3], acide sulfurique [4], chaleur [5]] il se transforme en un mélange d'acides polyricinoléiques difficiles à séparer. Pour étudier systématiquement l'altération subie au cours du stockage, j'ai conservé pendant deux ans un

---

(1) Em. André, *L'huile de ricin, lubrifiant national* (*Chimie et Indust.*, 24, 1930, p. 35-42T).

(2) Panjutin et Rapoport, *Zur Frage der Gewinnung des reinen Glyzerids des Rizinolsaüre* (*Chem. Umschau*, 37, 1930, p. 130).

(3) Hans Meyer, *Chemische Notizen über Ricinusöl* (*Archiv. der Pharm.*, 235, 1897, p. 184-191).

(4) P. Juillard, *Sur la constitution des huiles pour rouge* (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, 6, 1891, p. 638-656).

(5) Rassow, *Sur l'acide ricinoléique* (*Monit. scient. de Quesneville*, 80-81, 1914, p. 302-307).

acide ricinoléique qui, à l'origine, possédait les caractères suivants : indice d'iode (Hanus) 86, indice de saturation avec une solution alcoolique de potasse 186,6. (Théorie pour $C^{18}H^{34}O^{3}$: 85,3 et 188.) Les indices de saturation déterminés à froid, au moyen d'une solution aqueuse de soude caustique étaient respectivement de 175, 170, 155, 150, dès la libération de l'acide, vingt-quatre heures, deux mois, vingt mois après sa préparation.

En épuisant avec de l'éther une solution aqueuse de l'acide ricinoléique conservé pendant 20 mois et neutralisé exactement à froid par de la soude, j'ai pu isoler péniblement une petite quantité d'un produit neutre possédant les caractères suivants : Densité, $D_{15°}^{15°} = 0,9505$; indice de réfraction, $n_D^{18°} = 1,4740$; indice de saturation, 0,4; indice de saponification, 196; indice d'iode (Hanus), 88; poids moléculaire moyen (cryoscopie dans l'acide acétique) : 300; calculé d'après la réfraction moléculaire : 283 (poids moléculaire de la ricinolactone : 280).

Ce produit résulte de la cyclisation de l'acide-alcool par estérification interne (lactone), ou par interaction des fonctions acide et alcool de plusieurs molécules (lactides). Les déterminations cryoscopiques et réfractométriques semblent coïncider pour lui attribuer la première forme.

Conclusions. — Les acides gras libres contenus dans l'huile de ricin sont fortement retenus par les glycérides neutres, les méthodes physiques paraissent impuissantes à opérer une séparation absolue. La petite quantité d'acide ricinoléique libérée au cours de la fabrication de l'huile se transforme partiellement pour donner des acides polyricinoléiques précédemment décrits, et des produits cycliques neutres qui, à notre connaissance, n'avaient pas été signalés.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sphérolites à enroulement hélicoïdal de l'hélénine.* Note de M. **Paul Gaubert**.

J'ai déjà décrit les sphérolites de l'hélénine fondant vers 74° (alantolactone), obtenus par solidification d'une masse fondue sur une lame de verre [1]. La rotation se fait autour de la direction de l'indice de réfraction moyen, coïncidant avec celle des fibres.

L'hélénine brute du commerce, fondant vers 80°, contient la substance

---

[1] P. Gaubert, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 973.

précédente et une quantité variable de l'hélénine, à laquelle Kallen a attribué la formule $(C^6H^8O)^x$, mais qui d'après J. Sprinz a la même composition centésimale que l'alantolactone $(C^{15}H^{20}O^2)$. C'est l'isoalantolactone. Le produit brut, en cristaux très petits, fondu sur une lame de verre et recouvert d'un couvre-objet, donne par cristallisation à la température ordinaire diverses formes de sphérolites pouvant se réduire aux trois types suivants :

1° Sphérolites dont le pas de l'hélice est très petit (inférieur à 40^μ) et dont l'enroulement se fait autour du grand indice de réfraction n_g, constitués par de l'isoalantolactone; ils sont faciles à identifier par leur point de fusion voisin de 115°. Cette substance forme souvent des amas gros comme une tête d'épingle, composés de petits cristaux, dans la masse de l'hélénine brute, et c'est à cette particularité qu'il est possible d'obtenir des sphérolites à peu près purs.

2° Sphérolites avec des anneaux beaucoup plus larges que ceux des précédents (pas de l'hélice 400^μ environ) et dont la rotation des particules cristallines a lieu aussi autour de l'indice de réfraction n_g. La substance est optiquement biaxe et les axes optiques n'ayant pas un écartement constant, les couronnes correspondant à la bissectrice aiguë (ici c'est n_p) ont une teinte de polarisation plus ou moins élevée par rapport à celle du plan des axes.

3° Sphérolites dans lesquels l'enroulement a lieu suivant l'indice de réfraction moyen n_m et qui sont identiques à ceux de l'alantolactone. Mais alors que les teintes de polarisation correspondant aux deux bissectrices sont voisines avec le produit pur (écartement des axes optiques voisin de 80°), elles peuvent être très différentes par suite de l'écartement variable de ces axes dans les sphérolites du produit brut.

Quelle que soit la composition des sphérolites, leurs propriétés optiques sont très intéressantes. J'ai déjà montré que sous l'influence de la chaleur, la biréfringence de ceux de l'alantolactone, diminuait rapidement, modification suivie de la variation de l'angle des axes optiques, devenant assez petit pour que les sphérolites rappellent l'enroulement d'un cristal uniaxe autour d'une direction perpendiculaire à l'axe optique.

Les modifications des sphérolites à enroulement autour de n_g, décrits au paragraphe 2° et avec un grand pas de l'hélice, sont encore plus frappantes. La préparation placée sur la platine chauffante du microscope montre les phénomènes suivants :

La biréfringence diminue à partir de 50°. Vers 65°, les zones correspon-

dant à la bissectrice aiguë n_p, éteintes par suite du rapprochement des axes optiques conduisant à l'uniaxie, commencent à polariser de nouveau la lumière dans leur milieu et s'entourent de deux couronnes étroites, tout à fait obscures, dues aux axes optiques. Par conséquent, comme l'indique l'examen optique, le mode d'enroulement s'est tout à fait modifié. Il se fait maintenant autour de l'indice moyen n_m, comme dans les sphérolites d'alantolactone. La température continuant à monter, les couronnes relatives à la bissectrice aiguë s'élargissent aux dépens de celles de la bissectrice obtuse. Leur biréfringence s'élève en même temps et peut même atteindre celle de l'autre bissectrice. L'angle des axes optiques est alors voisin de 90°. Habituellement les sphérolites fondent à ce stade (vers 80°), mais parfois le point de fusion est un peu plus élevé, car il s'agit d'un mélange, et alors les axes optiques continuent à s'écarter de telle sorte que la bissectrice aiguë devient bissectrice obtuse. En même temps que toutes ces variations s'accomplissent, la biréfringence de la substance n'a pas cessé de diminuer, elle est presque nulle un ou deux degrés avant la fusion.

Par refroidissement, le phénomène est réversible, mais, si la préparation est refroidie très lentement, il se produit un phénomène singulier. De petits cristaux légèrement allongés perpendiculairement aux rayons des sphérolites apparaissent. Ceux de la zone correspondant à la bissectrice aiguë sont plus petits et moins épais que ceux de la couronne due au plan des axes optiques et paraissent par conséquent moins biréfringents, aussi la préparation examinée avec un faible grossissement semble être identique, à première vue, à celle du début n'ayant subi aucune modification. Ces petits cristaux sont stables à la température ordinaire, mais la préparation étant chauffée de nouveau, ils disparaissent et il se reproduit les fibres du début, comme s'il s'agissait d'une transformation polymorphique. C'est un mélange des deux lactones, instable quand la température est maintenue un certain temps vers 60°.

J'ai déjà indiqué que la présence des matières étrangères modifiait le pas de l'hélice, aussi celui des sphérolites de l'alantolactone impure est plus petit que lorsqu'elle est pure. L'abaissement de la température à laquelle se fait la cristallisation agit dans le même sens. Les préparations cristallisant au-dessous de 0° donnent des sphérolites avec des couronnes suffisamment serrées pour produire des anneaux de diffraction très brillants par l'examen d'une source lumineuse ([1]).

([1]) P. Gaubert, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1576.

Donc indépendamment de l'intérêt théorique des édifices à enroulement hélicoïdal, leurs sphérolites permettent de distinguer très rapidement, non seulement les produits de l'hélénine brute, mais aussi leurs mélanges alors que l'examen des cristaux, à cause de leurs faibles dimensions, donne peu de résultats.

MINÉRALOGIE. — *La genèse des oolithes.* Note de M. **J.-P. Arend**, présentée par M. H. Le Chatelier.

L'oolithe, constituant principal des minerais de la Lorraine et du Luxembourg, est représenté, comme nous le savons, par un ovoïde plus ou moins régulier, composé de couches parfois hétérogènes, mais se groupant toujours symétriquement autour d'un fragment zoolithe ou d'un grain clastique. La pellicule extérieure, plus foncée, est lisse et se détache sans difficulté du ciment enveloppant qui est toujours de composition différente.

On admet souvent un mode de formation qui explique les faits, mais reste stérile en déduction. Il comporterait deux phases successives.

a. Une première où, *dans un milieu générateur*, composé de silicates de fer, de chlorites ou de glauconites et sous l'influence des apports de la côte ou du sous-sol, devait s'accomplir sous le jeu des flots, le cycle de la transformation chimique et physique des oolithes et ce, soit avec le concours de bactéries ou de diatomacées, soit par l'intermédiaire d'une métamorphose partielle ou d'une métasomatose supposée.

b. Une seconde phase, où les oolithes ferrugineux formés sont enfin entraînés par les courants vers des *centres d'accumulation* du fond pour y rester déposés définitivement.

Les résultats d'une série d'études pétrographiques effectuées sur toutes les couches du domaine minier des Sociétés Arbed-Terres Rouges m'ont conduit à des conclusions différentes :

1° L'oolithe ne prend naissance que dans un milieu calcaire relativement pur.

2° La forme de l'oolithe dépend de la nature de la gangue; sa grandeur dépend des conditions de milieu et d'oxydation.

3° La composition de l'oolithe est pratiquement constante dans les différentes couches; elle est indépendante aussi bien de la richesse des minerais que de la nature des couches.

4° Le ciment normal enveloppant l'oolithe ne contient jamais de gels *ferriques* qui sont toujours incorporés dans l'oolithe même.

5° Un milieu impur, envahi par de petits fragments de quartz ou d'argile, ne se prête pas à la formation d'oolithes.

6° L'épisode génétique des oolithes est invariable pour toutes les couches.

7° Le nombre des oolithes est toujours en relation étroite avec la nature du ciment.

Ces énoncés succincts suffisent pour souligner le mode de formation sur place et nettement colloïdale des oolithes. La micelle active de la solution colloïdale solide est identique dans tous les étages. Les variations de qualité des minerais sont dues à l'effet diluant de la solution intermicellaire solide, soit de calcite, soit de quartz suspendus, soit des deux réunis.

Examinons la succession des faits. La putréfaction d'une faune exubérante est en voie de se consommer dans certains sédiments ferrugineux jurassiques assez purs, d'origine thermale et hydrocarbonatée, sédiments déjà ensevelis dans des schistes et dans des calcaires. A ce moment les premiers phénomènes de réoxydation vont provoquer l'avènement des oolithes. Nous sommes en présence d'une suspension colloïdale solide, d'un mélange composé essentiellement d'hydrocarbonates et de carbonates de fer et de chaux, de silice et d'alumine colloïdale, de phosphates, maintenant en suspension des corps inactifs, du quartz clastique, de l'argile des schistes, puis des restes zoolithes en très grandes quantités. Le magma est stable, aussi longtemps qu'il reste à l'abri de l'oxygène de l'air. A son premier contact avec celui-ci, la libération du gel ferrique, servant à former l'oolithe, devient possible par la double décomposition suivante :

$$2\,\mathrm{Fe\,H^3(CO^3)^2 + Ca\,H^2(CO^3)^2 + O = 2\,Fe(OH)^3 + Ca\,CO^2 + 5\,CO^2}.$$

Le coagulant nécessaire est fourni par des phosphates d'origine organique. Leur rôle est nettement établi par les essais suivants : 50$^{\mathrm{cm}^3}$ d'une solution de sel de Mohr 25 g/litre ont été agités pendant 15 minutes, au contact de l'air, avec des additions variées de phosphates. Le rôle de quantités minimes des phosphates dans un milieu hydrocarbonaté ressort nettement de ces expériences.

	Degré d'oxydation en pour 100.
50^{cm^3} de sol. de sel de Mohr	o
» + 1^g Ca + CO^3	48,8
» » + $0^g,01$ $Ca^3(PO^4)^2$	46,0
» » + $0^g,05$ »	44,6
» » + 1^g $NaHCO^3$	66,5
» » » + $0^g,01$ $Ca^3(PO^4)^2$	77,6
» » » + $0^g,05$ »	87,1
» » » + $0^g,50$ »	90,8

Le mécanisme des réactions génétiques est donc le suivant. En présence d'oxygène, la première rupture d'équilibre se produit à l'endroit de la plus grande concentration des phosphates, c'est-à-dire sur le nodule phosphaté microscopique. Le premier flocon de gel ferrique est aussi fixé sur un support quelconque, ordinairement microscopique, qui devient le point actif central de l'oolithe futur, croissant en couches concentriques et superposées, dans le jeu alternant des réactions suivantes : précipitation du gel ferrique entraînant, en petites quantités, les composés ferreux et calcaires de la solution intermicellulaire, c'est-à-dire du futur ciment; formation de phosphates de fer; adsorption de silice et d'alumine colloïdale.

Sur ces réactions principales se greffent des réactions secondaires : la décomposition des phosphates de fer par la silice soluble avec libération de l'acide phosphorique toujours renaissant qui, associé à l'acide carbonique de la réaction, maintient la pellicule extérieure dans un état suffisamment acide pour mouler l'oolithe dans le ciment calcaire qui l'enveloppe.

La vitesse de ce moulage est réglée par la croissance de l'oolithe même. Celle-ci dépend en première ligne de l'oxygène disponible, de la viscosité et de la concentration du magma solide. Ce sont ces interdépendances qui, en relation avec la composition de la solution intermicellaire, déterminent, outre la forme et le nombre des oolithes, la constitution même des formations oolithiques en général. Ce mécanisme, aujourd'hui encore, assure la répartition judicieuse d'un travail gigantesque sur des myriades de foyers en vue de transformer des milliards de tonnes pendant des milliers de siècles.

GÉOLOGIE. — *Nouvelles observations sur les roches crétacées de la côte du Gabon (A. E. F.).* Note [1] de M. **Raymond Furon**, présentée par M. L. Cayeux.

J'ai attribué [2] au Crétacé la série des roches de la région côtière. Une étude plus complète des échantillons et leur examen micrographique me permettent de nouvelles précisions.

Les roches de la côte. — Entre l'embouchure de la lagune N'Komi ou de Fernan Vaz et celle de la lagune N'Gové ou d'Iguéla, affleurent de place en place des roches siliceuses, parfois phosphatées, presque toujours bitumineuses, contenant des silex. Ces roches sont compactes, à grain fin, de teinte brune ou verdâtre; disposées en couches de quelques centimètres, elles ont une puissance visible de 3^m. La cassure est irrégulière et opaque sur les bords. Au microscope, on voit quelques grains de quartz détritique et quelque paillettes micacées dans une pâte fine, complètement imprégnée de silice secondaire, sous forme de calcédonite. Les petites fissures de la roche sont remplies ou au moins tapissées de mamelons de calcédoine. Il n'y a aucune trace visible d'organismes, sauf dans les lits phosphatés. Les silex, à bordure claire, ressemblent tout à fait aux silex de la craie. Ces roches, silicifiées secondairement, représentent une ancienne vase argilo-calcaire, contenant quelques grains de silice.

Sur la bordure sud de la lagune d'Iguéla, on a des grès grossiers, à ciment calcaire, contenant des empreintes de Lamellibranches et des débris de dents de Poissons. Ces grès calcaires sont comparables à ceux de Pointe Noire, considérés comme du Crétacé tout à fait supérieur par V. Babet [3] et même du Paléocène par J. Lombard [4].

La lagune N'Komi. — Deux fossiles (*Mortoniceras texanum* Rœmer ? et *Inoceramus regularis* d'Orbigny) ont été recueillis au Nord de la lagune à l'Est du Poste, sur la terre d'Assévé, dans des grès tendres considérés comme

---

(1) Séance du 22 février 1932.

(2) R. Furon, *Sur la géologie du Gabon* (*Comptes rendus*, 192, 1931, p. 168).

(3) V. Babet, *Étude géologique de la zone du chemin de fer Congo-Océan*, 1929, p. 77.

(4) J. Lombard, *Description de deux dents de* Lamnidæ *provenant de la falaise de Pointe Noire* (*C. R. Soc. géol. Fr.*, 1928, p. 283-284).

santoniens par J. Lombard [1]. J'ai vu ces grès plus à l'Est dans la crique de l'Assévé, à l'Est de l'île de Ningué Sika et à l'embouchure du Rembo N'Komi. Je n'ai trouvé là que des empreintes de petits Lamellibranches. Au-dessus de ces grès, vient une série de roches siliceuses que j'ai suivies au Sud de la lagune, dans la concession de la Mission de Sainte-Anne. Les fissures de la roche, atteignant une dizaine de centimètres, sont tapissées par des cristaux de quartz. Dans celles de ces roches qui proviennent de la crique de l'Assévé, on voit de petites vertèbres de Poissons et des empreintes de débris d'Inocérames. Au microscope, la pâte, fine, montre quelques grains de quartz détritique; les petites fissures sont remplies de quartzine et de calcédonite, celle-ci ayant complètement envahi la roche qui était primitivement une vase argilo-calcaire, avec un peu de silice. On découvre ici des traces nombreuses d'organismes. Beaucoup sont indéchiffrables, mais on reconnaît des prismes d'Inocérames; des Foraminifères à test particulièrement fin, appartenant aux groupes des Globigérines et des Textularidés; des Radiolaires, dont un, en parfait état, du groupe des Porodiscidés, est absolument semblable à ceux des roches siliceuses du Sénonien de Herve (Belgique), figurés par M. L. Cayeux [2].

Ces roches siliceuses sont identiques à l'Assévé, à Ningué Sika, à la Mission Sainte-Anne et au Nord de la lagune d'Iguéla. Quelle est leur position stratigraphique? A l'Assévé, elles reposent sur des grès santoniens; sur la côte, elles plongent vers le Sud à la Pointe Sainte-Catherine; à 2^{km} plus au Sud, nous trouvons l'affleurement de grès calcaires attribués au Paléocène. *Les roches siliceuses de la côte gabonaise représentent donc le Sénonien moyen ou supérieur.*

De l'extension du Crétacé supérieur vers l'Est. — Le rivage de la mer crétacée était plus à l'Est, en bordure de la chaîne granitique. Des grès fins, tendres, semblables à ceux de l'Assévé, reposent sur les granites de l'Ofoubou et de l'Abangué. D'autres roches apparaissent dans cette région; ce sont: les grès sublittoraux et les grès à plantes, connus depuis la Guinée espagnole jusqu'en Angola et que l'on tend à considérer comme la base du Crétacé. Quant aux roches siliceuses de cette zone, elles sont à grain,

---

(1) J. Lombard, *Céphalopodes et Lamellibranches crétacés du Congo français* (*Bul. de la Soc. géol. de Fr.*, 4e série, 30, 1930, p. 317).

(2) L. Cayeux, *Contribution à l'étude micrographique des terrains sédimentaires* (*Mém. Soc. géol. du Nord*, IV, 2, Lille, 1897).

tantôt fin, tantôt grossier, souvent bitumineuses. Comme celles de la côte, elles ont subi une silicification secondaire intense : les éléments primitifs sont remplacés par du quartz de néoformation et de la calcédoine. Aucun organisme reconnaissable n'a subsisté.

Conclusions. — 1° Toutes les roches situées entre la chaîne granitique et la côte sont bitumineuses et toutes ont subi une silicification secondaire intense ;

2° Le Santonien à Céphalopodes, gréseux, est recouvert par des roches siliceuses, du Sénonien moyen ou supérieur, représentant des boues calcarifères contenant un peu de quartz détritique. Le test mince des Foraminifères implique la vie dans une mer assez profonde, tranquille, favorable aux dépôts de vases fines ;

3° Les derniers termes du Crétacé tout à fait supérieur et le Paléocène (?) sont à l'état de grès très grossiers, calcareux, à moulages de Lamellibranches et débris de dents de Poissons, dont les éléments détritiques proviennent de la chaîne granitique. Ce nouveau faciès indique une diminution considérable de la profondeur des mers.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Observations sur le* Sorbus confusa *Gremli* (= S. aria + torminalis). Note de Mlle **Lucienne George**, présentée par M. L. Blaringhem.

Le *Sorbus confusa* (*hybride interspécifique non fécond du* Sorbus aria *Crantz et du* S. torminalis *Crantz*) a une vigueur très supérieure à celle de ses parents [1] et se multiplie indéfiniment par voie végétative en poussant des *drageons en très grande abondance ;* il croît de préférence sur les plateaux calcaires plus ou moins décalcifiés.

Tige jeune. — L'épiderme est légèrement pilifère. L'hypoderme présente 5 à 7 assises tannifères passant insensiblement à du parenchyme dont la plupart des éléments sont des sacs à tannins, et dont quelques-uns contiennent un oursin. L'endoderme, régulier, est tannifère. Le péricycle renferme une quinzaine de faisceaux sclérenchymateux cellulosiques. Le phloème, avec tubes criblés, cellules annexes, parenchyme libérien, contient quelques stegmates. Le bois, avec de nombreuses fibres passant à des tra-

---

(1) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 478 et 636.

chéides, est entouré d'éléments fortement tannifères, à parois épaisses. La moelle est nettement hétérogène, avec une ou plusieurs assises de grosses cellules vivantes à parois épaisses canaliculées, contre ces éléments tannifères, et des groupes de cellules vivantes disséminées parmi les éléments morts à parois minces du centre, dont quelques-uns contiennent un oursin.

Tige âgée. — Le liège s'établit de bonne heure dans l'épiderme et l'exfolie. Il n'y a pas de phelloderme. Il n'y a pas de rhytidome. Le liber est riche en tubes criblés formés par des cellules terminées en pointe aux extrémités; les surfaces obliques par lesquelles elles adhèrent sont couvertes de cribles; il y a également de nombreuses plages criblées sur les parois radiales, de sorte que les tubes criblés contigus communiquent les uns avec les autres. Ils communiquent de la même façon avec leurs cellules compagnes et avec les rayons médullaires libériens, unisériés ou bisériés, fortement chargés en tannins. Les fibres sont en général par groupes de 3 à 5 et certaines sont accompagnées de stegmates en proportions intermédiaires entre celles qui existent chez les parents. Dans le liber le plus ancien, des amas de cellules pierreuses à parois canaliculées, épaisses, à lumen plus large que celui des fibres, se sont formés entre les éléments libériens. Le bois contient des vaisseaux rayés, réticulés, dont quelques-uns présentent des grilles obliques perforées, des trachéides à ponctuations aérolées, à lumière en forme de fente oblique, disposées suivant plusieurs spirales autour de chaque hadrocyte, des fibres à ponctuations en forme de fente, mais non perforées au niveau de leurs parois contiguës avec les rayons médullaires. Les parois de ces derniers en contact avec les vaisseaux présentent des ponctuations aréolées. Ils sont formés d'une à deux files de cellules.

Les *composés tanniques sont beaucoup plus abondants que chez les parents,* en particulier dans le bois et le liber âgés et dans l'écorce des rameaux jeunes; le bois est d'autant plus riche en tannin qu'il est plus âgé. Réduit en poudre, traité par l'acétone dans un appareil de Soxhlet jusqu'à épuisement, puis repris par l'eau bouillante qui enlève les tannins ayant échappé à l'action de l'acétone, 5^g de matière donnent comme *quantités totales de tannin :*

Matière.	*S. confusa.*	*S. torminalis.*	*S. aria.*
	g	g	g
Bois de 20 ans	1,135	0,738	0,695
Bois de 1 an	0,053	0,037	0,038
Écorce de 1 an	0,502	0,450	0,461

Pétiole. — La *coupe caractéristique* présente toujours un arc sclérolibéroligneux en croissant, à branches légèrement incurvées vers le centre et au-dessus desquelles se trouvent, de chaque côté, *deux petits faisceaux* libéroligneux entourés de sclérenchyme.

Limbe. — Le mésophylle comprend deux palissades et deux assises de parenchyme lacuneux. Les nervures secondaires renferment un faisceau libéro-ligneux en croissant entouré complètement d'une gaine sclérenchymateuse plus épaisse sur la face dorsale. L'endoderme, bien régulier, est contigu sur la face dorsale à du parenchyme à éléments arrondis, passant à du parenchyme légèrement écrasé, limité par un hypoderme collenchymateux, et, sur la face ventrale, à un petit îlot de collenchyme. La pilosité de l'épiderme inférieur, comme celle du pétiole, est intermédiaire entre celle des parents; les cellules épidermiques ont des bords moins sinueux que dans *Sorbus torminalis*, mais plus sinueux que dans *Sorbus aria*.

Le Sorbus latifolia *Pers.* (*Alisier de Fontainebleau*) *présente exactement la même structure que le* Sorbus confusa *Gremli, en particulier la même structure si caractéristique du liber âgé, de l'extrémité distale du pétiole, de l'épiderme des feuilles; ce qui permet de penser que l'hybride stérile a pu établir un équilibre chromosomien ayant permis la formation de gamètes viables. L'Alisier de Fontainebleau, fertile, à graines parfaitement embryonnées, serait donc un hybride fixé.*

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la biologie de deux Commelinacées* (Commelina Forskalæi *Vahl et* C. benghalensis *Linn.*). Note [1] de M. **J. Trochain**, présentée par M. L. Mangin.

Le *Commelina Forskalæi* Vahl et le *C. benghalensis* Linn., espèces très voisines, différant surtout par les caractères de déhiscence de la valve dorsale de la capsule, sont très fréquents au Sénégal, où à l'occasion d'une mission botanique, nous avons pu les observer.

Dès le début de la saison des pluies, vers la fin du mois de juin, ces plantes apparaissent dans les *Lougans* (champs) d'Arachides, c'est-à-dire sur sol sablonneux, plus ou moins argileux, d'origine éolienne, sur le *Dior* des Wolofls. D'abord dressées, elles ne tardent pas à devenir traçantes et leur

---

[1] Séance du 15 février 1932.

allongement, ainsi que leur ramification, qui sont très rapides, se produisent grâce à des bourgeons axillaires protégés par les gaines foliaires.

Des nœuds de la tige partent également de courts pédoncules portant une spathe cucullée d'où s'échappe une jolie fleur bleue, portée par un pédicelle grêle de 1^{cm} de long.

D'autre part ces tiges rampantes émettent des stolons souterrains et des racines adventives. C. B. Clarke (¹) reconnaissait sur ces stolons l'existence de fleurs cléistogames souterraines fertiles.

C'est donc un cas d'amphicarpie, et non de géocarpie comme dans l'Arachide, comparable à ceux bien classiques de *Viola hirta* ou de *Lathyrus amphicarpos*.

L'évolution de ces fleurs présente quelques particularités intéressantes.

Des spathes aériennes il n'émerge qu'une seule fleur à la fois. La première qui apparaît est stérile par avortement du gynécée; elle se dessèche bientôt et il ne reste plus que le pédicelle. Elle est remplacée par une fleur hermaphrodite portée par un autre pédicelle individualisé, plus court que le précédent. Si l'on ouvre la spathe, on s'aperçoit alors qu'elle contient une ou deux autres fleurs, non épanouies, portées sur le même axe que la fleur bisexuelle : cet axe est indépendant de celui qui portait la fleur stérile; tous deux sont insérés côte à côte sur le pédoncule, à la base de la spathe. Les boutons floraux sont immergés dans un liquide sucré, très mucilagineux qui remplit toute la cavité de la spathe dans laquelle, après fécondation, se développe une capsule. Fréquemment on y trouve une deuxième capsule, mais celle-ci provient alors de la troisième, ou quatrième fleur cléistogame, car nous n'avons jamais observé l'épanouissement de plus de deux fleurs (l'une stérile et l'autre hermaphrodite) au dehors de la spathe.

Sur les stolons souterrains, étiolés, pourvus de feuilles en écaille, il existe également des spathes, mais de consistance papyracée et ne contenant pas de mucilage, ou seulement très peu. Elles renferment une seule, ou rarement deux fleurs bisexuelles et évidemment cléistogames. Après fécondation on y trouve une ou deux capsules, en tous points identiques à celles formées dans les spathes aériennes.

Ces caractères si particuliers de protection et de dissémination des fruits sont ceux de plantes annuelles dont les graines doivent pouvoir résister d'une année à l'autre a la chaleur et à la sécheresse.

(¹) *Commelinaceæ* in D. C. *Monographiæ phanerogamarum*, 3, 1881, p. 115-324; 8 planches.

L'anatomie des organes végétatifs montre, au contraire, que ces deux Commelinées ont une structure nettement hygrophile.

La tige aérienne a la structure classique de celle des Monocotylédones, avec stomates, endoderme à paroi interne épaissie, péricycle fortement lignifié et faisceaux répartis suivant le type palmier. Chacun d'eux contient une lacune ligneuse, complète dans les segments inférieurs, et avec encore une partie des éléments ligneux plus ou moins désagrégés dans les segments supérieurs. De faux vaisseaux, de grand diamètre, sont ainsi réalisés par un moyen économique.

Ces caractères se retrouvent dans les stolons souterrains, mais le stéréome est absent, ce qui est normal.

Dans la racine on trouve un gros vaisseau de métaxylème réunissant les quatre pointements de bois.

La feuille, loin d'être protégée contre une transpiration abondante, a de grandes cellules épidermiques à parois minces et non cutinisées. Cette structure des organes végétatifs, contrastant avec celle des organes reproducteurs, peut tout d'abord surprendre si l'on songe que ces deux Commelinées croissent dans les sables des zones sahélienne et soudanienne. Mais ces plantes accomplissent leur cycle végétatif durant la saison des pluies : elles reçoivent, en quatre mois au maximum, 300 à 500^{mm} d'eau météorique, et l'état hygrométrique de l'air se maintient durant toute cette période au voisinage de 0,90. Elles vivent donc dans un sol souvent saturé d'eau, ce qui convient à ces plantes à croissance rapide qui ont besoin pour leur développement et pour l'élaboration du liquide sucré qui baigne les fleurs (3 à 4 gouttes par spathe) d'une grande quantité d'eau.

Les graines, au contraire, doivent pouvoir résister durant 8 à 9 mois à la chaleur et à la sécheresse. C'est pourquoi un certain nombre de fruits sont enterrés, protégés par une spathe et que les graines ont un spermoderme épais, lignifié et même, dans le cas de *C. Forskalæi* Vahl, un péricarpe scléreux, indéhiscent, ainsi que je l'ai montré dans une note antérieure [1].

---

[1] J. Trochain, *Sur l'anatomie du fruit de* Commelina Forskalæi *Vahl.* (*Bull. Muséum Paris*, 2e série, 3, VII, 1931, p. 694-697; 3 figures).

PHYSIOLOGIE. — *Un nouveau réflexe acquis (conditionnel) de la vie végétative.* Note de MM. **E. Bachrach** et **G. Morin**, présentée par M. Charles Richet.

Nous nous sommes proposé d'établir chez le jeune chat un réflexe d'acquisition (Ch. Richet, 1895), se traduisant par l'émission des fèces.

L'excitant absolu a été un lavement d'eau tiède; l'excitant conditionnel l'émission d'un son musical de fréquence déterminée (mi de la quatrième octave donné par un tuyau à anche).

Ces deux excitants ont été associés simultanément; l'émission du son coïncidait avec la pénétration de la canule dans le rectum et se prolongeait pendant toute l'administration du lavement.

La quantité de liquide injectée variait, selon l'âge de l'individu, de 20 à 50^{cm^3}.

Sauf quelques cas, assez rares, où la quantité du liquide injectée a été insuffisante, l'opération se terminait toujours par l'entrée presque immédiate de l'animal dans la caisse de sciure et par une évacuation de l'eau accompagnée ou non de matières fécales.

Nos recherches ont porté sur trois sujets : deux mâles et une femelle.

Nos animaux étaient soumis à un régime très voisin de celui des chats d'appartement. L'un d'eux circulait en toute liberté dans le laboratoire voyant beaucoup de personnes étrangères. Les deux autres vivaient dans un local plus restreint, mais donnant sur un quai très bruyant et fréquenté par des personnes autres que les expérimentateurs.

Nos expériences comprenaient deux parties : la *préparation* des animaux qui consistait en l'administration d'un certain nombre de lavements (20 à 28), accompagnés du son indiqué; les *essais* qui ne comportent que l'action du son seul.

Ces derniers ont montré nettement *la possibilité d'établir chez les jeunes chats le réflexe conditionnel de défécation.*

Ce réflexe acquis consiste en ce que l'animal préparé, à l'émission du son seul, évacue des matières fécales lorsque le rectum est plein ou présente des velléités de défécation (entrée dans la caisse, grattage de la sciure) lorsque celui-ci est vide. Le réflexe d'acquisition ainsi obtenu est toutefois fragile, il s'épuise vite.

PHYSIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Au sujet de l'électrophorèse des milieux biologiques*. Note de M. **Pierre Girard** et Mme **L. Guastalla**, présentée par M. Jean Perrin.

Soient des grains colloïdaux dispersés dans une solution aqueuse d'un électrolyte et soumis à l'action d'un champ. La vitesse V de déplacement des grains d'un pôle à l'autre est donnée en centimètres par seconde par l'expression classique

$$V = \frac{\varepsilon H D}{4\pi\eta}, \tag{I}$$

où ε représente la différence de potentiel de la couche double des grains colloïdaux, D le p. i. s. de la solution colloïdale et η sa viscosité.

Une telle relation suppose qu'aucun mouvement du liquide (hydrostatique ou électrosmotique) ne viendra contrarier ou favoriser le déplacement des grains par le champ et qu'au cours de l'expérience la valeur de η restera la même, ce qui implique la fixité du pH du milieu. En somme le milieu de dispersion (solution électrolytique) est envisagé comme étant immobile et sa concentration en ions H^+ et OH^- comme étant fixée.

Or, dans une expérience d'électrophorèse (et nous avons surtout en vue des milieux biologiques comme le sérum ou des milieux de culture bactériologiques), le dispositif expérimental peut généralement se schématiser ainsi : un tube en U est rempli du milieu étudié, essentiellement constitué par des grains colloïdaux en suspension dans une solution conductrice. Chaque branche de ce tube en U est reliée par un diaphragme quelconque [très souvent gel de gélose ou de gélatine (¹) remplissant un tube de verre en forme d'arceau] a une solution de NaCl 3 pour 1000 et entre celle-ci et une solution de $ZnCl^2$ où plonge une électrode de Zn est interposé un autre diaphragme adsorbant. On supprime parfois le relais : solution chlorurée.

Un tel dispositif expérimental, que commandent des nécessités qui se comprennent d'elles-mêmes (impossibilité de plonger directement les électrodes dans le milieu biologique étudié, nécessité d'isoler par l'interposition de diaphragmes ces milieux très instables des solutions précipitantes où

(¹) Un tel gel de gélose commodément stérilisable et qui retient les grains se déplaçant vers un pôle est facilement injectable à l'animal.

plongent les électrodes impolarisables), comporte des conséquences physico-chimiques qu'il faut connaître si l'on veut interpréter correctement le résultat apparent d'une expérience d'électrophorèse.

Osmose électrique. — Tout d'abord au contact de la paroi de verre du tube en U et du liquide conducteur qui le remplit l'existence d'une couche double aura pour conséquence qu'un film liquide d'épaisseur non négligeable glissera sous l'action du champ le long de cette paroi et qu'il pourra entraîner avec lui des grains dans un sens opposé au sens de leur déplacement loin de la paroi. Lorsque la section du tube en U est assez grande la perturbation imputable à ce facteur est petite. Il n'en est pas de même de celle imputable aux diaphragmes interposés qui ont toujours une structure capillaire ou lacunaire (par exemple dans le cas de gels de gélose). Il sera fort rare que le pH du liquide remplissant ces interstices capillaires corresponde exactement au point isoélectrique de la gélose. Il existera donc le plus souvent le long de ces conduits capillaires une autre couche double d'Helmholz, l'une fixe adhérente à la paroi interne des molécules, l'autre mobile, située dans le liquide.

Dans ces conditions des veines liquides glisseront, tirées par le champ à travers l'épaisseur du diaphragme. Ce flux électrosmotique entraînera un déplacement de l'ensemble du liquide soumis à l'électrophorèse avec les grains colloïdaux qui s'y trouvent dispersés. Un tel mouvement de convection pourra masquer complètement l'effet réel d'électrophorèse. Des grains effectivement positifs pourront paraître se déplacer vers l'anode et des grains effectivement négatifs vers la cathode. La relation

$$\text{(II)} \qquad \varphi = \frac{\varepsilon \mathrm{HSD}}{4\pi\eta},$$

où φ représente le débit électrosmotique et s la section totale des capillaires nous fait tout de suite comprendre comment nous pourrons modifier la valeur de ce débit en faisant varier le pH du gel et de la solution colloïdale (la valeur de ε dépendant de ce pH), et la concentration de ce gel en gélose dont dépend la valeur de s. Nous verrons tout à l'heure que l'avantage d'un faible débit électrosmotique, pour une concentration élevée de la gélose, se paie de l'inconvénient d'une forte polarisation du diaphragme et d'une variation parfois très importante du pH de la solution colloïdale.

Variations du pH *du milieu.* — On pourrait supposer en effet que protégé par l'interposition de diaphragmes contre la diffusion des ions des compartiments anodiques et cathodiques le milieu colloïdal soumis à l'électropho-

rèse conserve son pH initial. Il n'en est rien. Très rapidement dans les deux branches du tube en U on voit apparaître des variations de pH qui, pour des débits de quelques milliampères, peuvent atteindre plusieurs unités. L'observation est très facile si l'on colore par un indicateur de pH la solution colloïdale et les diaphragmes de gélose. Dans des milieux aussi tamponnés, de telles variations du pH impliquent l'apparition de quantités relativement importantes d'acide et de base dont peut seulement rendre compte une hydrolyse, dissociation de l'eau en ses constituants ioniques très notable.

L'hypothèse de la relation (I), à savoir l'invariance de la valeur de ε, ne correspondra généralement pas à la réalité.

Nous ne pouvons pas préciser le mécanisme de cette hydrolyse. Mais l'observation montre le rôle qu'y joue l'obstacle, de nature électrique, opposé par le diaphragme au déplacement des ions vers l'anode et vers la cathode. On comprend en effet que la distribution des charges électriques le long des canaux capillaires qui traversent l'épaisseur du diaphragme (couche double constituée par des ions) et aussi l'apparition aux deux extrémités de ce diaphragme d'une f. e. m. de filtration qu'engendre l'électrosmose puissent s'opposer à ce déplacement et ceci d'autant plus que la section des canaux capillaires sera plus petite et le gel par suite plus concentré. Cet obstacle sera moindre pour les ions H^+ et OH^- très labiles; il pourra devenir important pour d'autres ions (il le sera particulièrement pour de gros anions et de gros cations polyvalents) qui tendront à s'accumuler aux extrémités des conduits capillaires [1] et à diffuser en profondeur.

La dissociation de l'eau en ses constituants H^+ et OH^- apparaîtra corrélativement et les indicateurs colorés montrent en effet l'apparition simultanée de zones acide et alcaline qui s'étendent avec le temps.

On voit qu'ici encore il nous sera possible de réduire de tels processus d'hydrolyse en choisissant convenablement le pH des gels de gélose et la concentration de ces gels.

---

(1) Chanoz (*C. R. Soc. Biol.*, 103, 1930, p. 1121, et 104, 1930, p. 575) a décelé de telles variations de concentration des anions et des cations de la solution électrolytique au voisinage des deux faces du diaphragme après le passage du courant.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur une intervention des conditions électrostatiques dans l'apparition de certains cancers spontanés.* Note de MM. **F. Vlès** et **A. de Coulon**, présentée par M. A. d'Arsonval.

Dans une longue suite de recherches [1], l'un de nous a montré que le comportement d'organismes divers peut différer suivant qu'ils sont isolés électrostatiquement ou au contraire mis en connexion avec le sol; l'un des plus importants facteurs intervenant dans ce processus a paru en relation avec la déperdition électrique dans l'atmosphère. Au point de vue de la pathologie expérimentale, nous avons retrouvé à diverses reprises des phénomènes du même type : en particulier [2] des Souris goudronnées pour la production de cancers ont présenté, dans l'apparition des tumeurs, des différences statistiques notables, suivant que leurs cages étaient au sol ou isolées. Comme contre-partie, une intervention des mêmes propriétés électriques de l'atmosphère a paru se faire dans une épidémie récente de poliomyélite (F. Vlès, *Bull. Acad. Méd.*, 16 février 1932). L'intervention des conditions électrostatiques peut donc se présenter éventuellement comme un élément important dans le déroulement de certains phénomènes pathologiques.

En présence de ces données nous nous sommes demandé si l'on ne pouvait pas mettre en jeu des facteurs du même ordre pour modifier l'apparition de cancers spontanés.

Dispositifs. — Un certain nombre de lots de Souris, provenant d'un élevage suivi depuis 8 ans, particulièrement sain et dans lequel l'apparition de cancers spontanés a été tout à fait négligeable, ont été installés sur des supports en bois paraffiné suspendus au plafond et d'un isolement électrostatique suffisant, analogues à ceux qui ont été décrits antérieurement pour les plantes; sur ces supports isolés, des cages en

---

(1) F. Vlès, *Recherches sur le comportement d'organismes dans certaines conditions de connexion électrique avec le sol; introduction à l'étude biologique de la déperdition atmosphérique* (*Arch. Phys. biol.*, **8**, III-IV, 1930, p. 182-281); *Documents pour servir à l'étude du rôle des facteurs électriques dans l'évolution des embryons d'Oursin* (*Bull. Inst. océan. Monaco*, **586**, 1931, p. 1-28).

(2) F. Vlès et A. de Coulon, *Observations sur les différences de réceptivité pour certains cancers, en parallèle avec la connexion des organismes au sol* (*Arch. Phys. biol.*, 8, III-IV, 1930, p. 282-285); F. Vlès, A. de Coulon, A. Ugo, *Sur les facteurs de l'évolution des cancers de goudron chez la Souris* (*Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 893-896).

bois paraffiné possédaient, par paire, des fonds de même nature (plaques de métal : zinc, cuivre, plomb; plaques de charbon de cornue); de chaque paire de deux cages, l'une restait isolée, tandis que l'autre était reliée à une prise de terre (soit directement, soit en série avec des accumulateurs (¹) maintenus eux-mêmes sur support isolé). Il y a eu ainsi cinq dispositifs suspendus représentant 130 cages, contenant exclusivement des animaux normaux; ceux-ci étaient au début de 12 par cage, et on les y a laissé proliférer librement. 28 cages au sol ont ainsi été mises en train au mois de février 1931, 24 cages isolées en mars, 18 cages au sol avec accumulateurs vers le mois d'avril, et 60 cages au sol de supplément au mois de novembre. Des mesures de déperdition électrique atmosphérique ont été relevées parallèlement, à l'ionomètre, à côté des cages (²).

Résultats. — Depuis le début de l'année 1931, un nombre anormalement grand de cancers ont apparu dans certains de ces différents lots; c'est ce que montre le tableau ci-dessous.

Date de mise en train des lots.	Nombre de cages.	Nombre de Souris dans les lots.	Cancers apparus en 1931-1932.	Pour 100.	Répartition des cas.
		Lots au sol.			
Février 1931	28	700	26	3,9	A.
Avril (avec accus)	18				
Novembre	60	600	0	0	—
		Lots isolés.			
Mars	24	600	2	—	B.
		Reste de l'élevage sain.			
De janvier 1931 à janvier 1932	—	10000 env.	1	0,01	—

Répartition des cas. — A : mars, 1; avril, 3; mai, 1; juin, 3; juillet, 2; août, 0; septembre, 3; octobre, 0; novembre, 6; décembre, 2; janvier, 4; février, 1. — B : septembre, 2.

Ces divers cancers ont été constatés par biopsies (effectuées par M. Nicod); ils se répartissent en 4 sarcomes, dont 1 chez un mâle, et 24 tumeurs épithéliales (dont 2 discutées) des glandes mammaires ou de la vulve chez des

(¹) Réalisant des différences de potentiel déterminées (de 0 à + 2 volts) entre la cage et la terre.

(²) Au cours de l'année, la déperdition au voisinage des cages (Lausanne) a été la plus importante pendant la période janvier-fin juillet (maxima vers juin, λ de l'ordre de 1 à $0,5.10^{-4}$) et très faible pendant août-décembre (minima en octobre, λ de l'ordre de 1 à 2.10^{-5}), pour remonter vers janvier.

femelles. 26 des cas se sont montrés, échelonnés au cours des 12 mois, dans les cages au sol de février (16 cas) et dans le groupe d'avril avec accumulateurs (10 cas) [1]; 2 se sont montrés presque simultanément en septembre, dans les lots isolés de mars; le dernier groupe n'a encore rien montré.

On voit donc que les conditions électriques réalisées par la mise au sol des premiers lots paraissent avoir eu un effet considérable : *il semblerait que les conditions réalisées dans la mise au sol de leurs cages aient eu une action fortement adjuvante sur l'apparition des cancers des Souris de notre élevage*.

Il serait encore prématuré de tenter une interprétation du mécanisme de cette action, qui s'apparente vraisemblablement aux processus généraux signalés dans nos recherches antérieures du même type; il est difficile de dire pour le moment si elle intervient en modifiant, dans le sens d'une sensibilité augmentée vis-à-vis du processus cancérigène, les propriétés des organismes qui lui sont soumis, ou bien si elle joue en facilitant la transmission d'un virus hypothétique.

Phénomènes de réversibilité. — D'autre part il a été observé un phénomène extrêmement curieux, qu'il faut pour le moment signaler sans en tirer aucune conclusion : six des Souris rendues ainsi cancéreuses et ayant présenté des tumeurs *vérifiées par biopsie* ont été prélevées et mises dans des bocaux sur des supports cette fois isolés électrostatiquement [2]; or ces Souris ont présenté des régressions spontanées de leurs tumeurs; cinq ont fait totalement disparaître celles-ci en moins de six semaines; il y a eu, après la disparition, des survies ayant pu atteindre plusieurs mois; la sixième Souris n'a encore présenté qu'un état stationnaire de la tumeur qui persiste depuis deux mois. Rappelons que des cas de guérison naturelle du cancer spontané de la Souris ont été signalés par les auteurs (Woglom), mais dans des proportions extrêmement petites (13 régressions spontanées pour 2000 cancers, soit 0,6 pour 100).

A 16h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16h30m.

E. P.

---

(1) Avec un minimum en septembre-octobre, en période de déperdition minima.
(2) 1 en août, 1 en novembre, 3 en janvier (petites déperditions).